

# Hydrierreaktionen in katalytisch aktiven Porenmembranen in einem Schlaufenreaktor

vorgelegt von

Dipl. -Ing.  
Rami Haidar

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
Institut für Chemie  
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften

- **Dr. -Ing.** -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Schoen  
Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker  
Prof. Dr. J. Caro

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.Mai 2004

Berlin 2004

D83

## Abstract

Die Verwendung einer katalytisch aktiven Porenmembran ist ein viel versprechender Ansatz zur Steigerung von Selektivität und Umsatz bei katalysierten Folgereaktionen. Bei diesem Konzept wird ein Katalysator auf geeignete Weise in der porösen Membran immobilisiert. Die dabei verwendeten Membranen müssen nicht permselektiv sein.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen Membranen aus vernetzten Polyacrylsäuredispersionen aufgezeigt. Durch die Vernetzung von Dispersionen unterschiedlichen Polyacrylsäureanteils wird die Porosität und Permeabilität der Membran stark beeinflusst. Eine katalytische Aktivität der Membranen wird erhalten, wenn in der porösen Membran Palladium-Nanopartikel immobilisiert werden. Die katalytischen Eigenschaften der Membran sind stark von der Porosität und dem Metallgehalt abhängig. Am Beispiel der partialen Hydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten in Flüssigphase werden die katalytischen Eigenschaften der Membranen in einem Schlaufenreaktor untersucht. Dafür wurde eine Apparatur entworfen und aufgebaut und die zeitlichen Änderungen des Umsatzes und der Selektivität gemessen. Die Bestimmung der kinetischen Konstanten erfolgte durch eine Anpassung des Geschwindigkeitsgesetzes an diese Messdaten mit Hilfe einer numerischen Integration. Das Geschwindigkeitsgesetz ist erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen von Wasserstoff und Cyclooctadien. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  sind bei dieser Reaktionsführung  $1,33 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $0,041 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Wobei  $k_1 = k \cdot C_{Kat}$  ist.

Die Spezifische Stofftransporteigenschaft der untersuchten Membranen mit Porenradius von 130 nm bis 380 nm ist für die erzielten hohen Selektivitäten verantwortlich. Der Stofftransport erfolgt in der Membran hauptsächlich konvektiv. Dadurch wird Rückvermischung durch Diffusion vermieden und ein schneller Abtransport der Produkte stellt eine Selektivität von über 85 % sicher.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Schomäcker durchgeführt, dem ich für die Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die engagierte Betreuung herzlich danke.

Herrn Prof. Dr. J. Caro möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferates danken.

Andrea Schmidt danke ich für ihre engagierte und verlässliche Arbeit bei der Durchführung von Messungen und Präparationen. Sie hat einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet.

Siegfried Winter und Gabriele Vetter möchte ich für die praktische Unterstützung während meiner Promotion danken. Für so manche Schraube und die Realisierung von Teilen des Versuchsaufbaus gilt mein Dank unserem Werkstatt-Team.

Für viele Hilfestellungen und für die angenehme Atomsphäre im Labor möchte ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Prof. Reichert und Prof. Schomäcker bedanken, vor allem bei Herrn Dr. Oliver Brüggemann und Herrn Dipl.-Ing. Hartmut Berger.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 448 (Mesoskopische Verbundsysteme) finanziell gefördert.

Insbesondere danke ich meine Familie für ihre Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>3</b>
1.1	<b>Aufbau und Wirkungsweise von Membranreaktoren .....</b>	<b>6</b>
1.1.1	Anwendungsspektrum .....	8
1.1.1.1	Reaktor mit permselektiver Membran .....	8
1.1.1.2	Reaktor mit kontrollierter Zugabe von Edukten über eine Membran .....	9
1.1.1.3	Membranreaktor zur Kopplung chemischer Reaktionen .....	10
1.1.1.4	Reaktoren mit Membranen als aktiver Kontaktor .....	11
1.1.1.5	Verringerung von Stofftransportlimitierung in einem Membranreaktor .....	12
1.2	<b>Katalytische Membran- und Festbettreaktoren im Vergleich .....</b>	<b>14</b>
1.3	<b>Struktur und Anordnung Katalysator/Membran.....</b>	<b>18</b>
1.3.1	Katalytischer Membranreaktor (CMR) .....	18
1.3.2	Festbett Membranreaktor (PBMR) .....	18
1.3.3	Festbett katalytischer Membranreaktor (PBCMR) .....	19
1.4	<b>Membranherstellung .....</b>	<b>20</b>
1.4.1	Mikroporöse Reaktivmembran aus keramischen Materialien .....	20
1.4.2	Mikroporöse Reaktivmembran aus Polymeren .....	21
1.5	<b>Heterogene Katalyse .....</b>	<b>23</b>
1.6	<b>Metallkolloiden.....</b>	<b>25</b>
1.6.1	Synthese von Metallkolloiden .....	26
1.6.2	Kolloidkatalysatoren .....	29
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>33</b>
2.1	<b>Verwendete Materialien.....</b>	<b>33</b>
2.2	<b>Herstellung derDispersion.....</b>	<b>34</b>
2.2.1	Herstellung von Polyacrylsäure-Dispersionen .....	34
2.2.2	Herstellung von Polyacrylsäure/Palladium-Dispersionen.....	36
2.3	<b>Synthese der Membran.....</b>	<b>38</b>
2.3.1	Synthese der Polyacrylsäure/Palladium-Membran .....	38
2.3.2	Lösungsmittelaustausch .....	40
2.3.3	Gefriertrocknung.....	41
2.4	<b>Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>42</b>
2.4.1	Lichtstreuung .....	42
2.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	42
2.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	43

2.5	Durchführung der Katalysereaktion .....	44
2.5.1	Sättigungsbehälter .....	44
2.5.2	Membranreaktor .....	49
2.5.2.1	Ablauf einer Standardmessung .....	51
2.5.2.2	Gaschromatographie .....	52
2.5.2.3	Umsatz und Selektivität .....	53
2.5.3	Festbettreaktor .....	55
3	Ergebnisse und Diskussion .....	56
3.1	Palladium-Nanopartikeln .....	56
3.2	Charaterisierung der Membran .....	59
3.3	Katalyse in Membranen .....	65
3.3.1	Partielle Hydrierungen in den Reaktivmembranen .....	65
3.3.2	Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit .....	67
3.3.3	Stabilität und Langzeitaktivität der Membranen .....	70
3.3.4	Einfluss des Polymergehaltes .....	72
3.3.5	Einfluss der Flussrate .....	75
3.3.6	Einfluss der Temperatur auf die katalytische Aktivität .....	80
3.3.7	Einfluss des Drucks auf die katalytische Aktivität .....	81
3.3.8	Einfluss des Palladiumgehaltes .....	82
3.4	Reaktivmembran und festbett-Katalysatoren im Vergleich .....	85
3.5	Verwendung der Reaktivmembran für andere Reaktion .....	89
4	Modellierung und Simulation .....	90
4.1	Kinetik der chemischen Reaktion .....	91
4.2	Stofftransport im Gas-Flüssig-Systeme .....	94
4.3	Membranreaktor .....	96
4.3.1	Anpassung der Reaktionsordnungen und der Geschwindigkeitskonstanten .....	99
4.3.2	Übertragung des Modells .....	101
5	Zusammenfassung .....	104

<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>107</b>
6.1	Literaturverzeichnis .....	107
6.2	Tabelle .....	111
6.3	Madonna-Worksheet .....	116
6.4	Abkürzungen und Symbole .....	120



# Kapitel I

## Einleitung und Aufgabenstellung

In der Physik und Chemie richtet sich das Augenmerk heute zunehmend auf Systeme im Grenzbereich zwischen der klassischen (makroskopischen) Welt und der Welt der Atome und kleinen Moleküle. Der Begriff *mesoskopisch* hat sich für derartige Systeme eingebürgert. In dem Sonderforschungsbereich 448 „Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme“ werden Strategien zur Herstellung und Charakterisierung von chemischen Materialverbunden entwickelt, die auf einer Längenskala von 1 bis 100 Nanometern strukturiert sind, also oberhalb der Größe einfacher Moleküle, doch weit unterhalb jener von klassischer Verbundmaterialien. Solche mesoskopisch strukturierten Verbundsysteme können neue Eigenschaften und Funktionen besitzen, welche direkt von der Größe der strukturellen Einheiten oder von der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Kompartimenten bedingt werden. Das Fernziel des Sonderforschungsbereichs ist es, Funktionsmaterialien mit gezielt einstellbaren Eigenschaften herzustellen und für die Anwendung nutzbar zu machen. Die Bausteine der nanostrukturierten Materialverbunde werden durch stufenweise chemische Synthese, durch Polymerisation (amphiphile Blockcopolymere oder Hybrid-Copolymere) und weitere Methoden gewonnen. Die Bausteine können unter Ausnutzung von Prinzipien der supramolekularen Chemie, der molekularen Selbstorganisation oder über elektrostatische Wechselwirkungen über mehrere Hierarchie-Ebenen zu den gewünschten mesoskopischen Materialverbunden



zusammengefügt werden. Blockcopolymere werden als Template für die Mineralisation anorganischer Salze, Mizellen als strukturdirektierende Elemente für die Herstellung mesoskopisch strukturierter Polymer-Metall-Verbunde eingesetzt. Diese Polymer-Metall-Verbundsysteme besitzen als Katalysatoren interessante Eigenschaften. Durch ihre geringe Teilchengröße besitzen sie eine hohe spezifische Oberfläche. Ein Nachteil von Polymer-Metall-Verbundsystemen, die in homogener Phase eingesetzt werden, ist die aufwendige Abtrennung vom Reaktionsgemisch. In früheren Arbeiten wurde festgestellt, dass die Immobilisierung der Polymer-Metall-Verbund auf geeigneten Trägermaterialien sich als Lösung anbietet [108]. Bei der heterogenen Katalyse tritt jedoch das Problem der Stofftransportlimitierung durch Diffusion im Katalysatorträger auf. Eine Verringerung der Stofftransportlimitierung soll mit einem Membranreaktor erreicht werden, in dem die katalytisch aktiven Komponenten in der Membran lokalisiert sind [109].

Seit einigen Jahren ist sowohl in der Forschung als auch in der Industrie ein zunehmendes Interesse an so genannten multifunktionalen Reaktoren zu beobachten, zu denen Membranreaktor gezählt werden können. Darunter versteht man die Integration mehrerer Funktionen in einem Apparat. Von besonderem Interesse ist dabei die Kopplung von Katalyse und Stofftrennung. Die Katalyse besitzt in der chemischen Industrie und in der Umwelttechnik sowie bei der Entwicklung neuer, selektiver Synthesewege eine herausragende Stellung. Weltweit werden mehr als 90% aller chemischen Prozesse mit unterschiedlichsten Katalysatoren betrieben [1]. Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse gehört der Katalysator der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (z. B. Katalysator in flüssiger Reaktionsmischung gelöst); bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator im allgemeinen als Feststoff vor, d.h. die Reaktanden (flüssig oder gasförmig) und der Katalysator sind einander berührende, jedoch verschiedene Phasen [2].

Bei vielen bedeutenden heterogen katalysierten Reaktionen ist das gewünschte Produkt das Zwischenprodukt einer Folgereaktion, wie z.B. bei partiellen Hydrierungen und Oxidationen. Die wichtigste Zielstellung bei der Durchführung solcher Reaktionen ist der möglichst selektive Erhalt des Zwischenproduktes bei einem akzeptablen Umsatz des Ausgangsstoffes. Die einfachsten und daher gebräuchlichsten Apparate zur

Durchführung heterogen katalysierter Gas oder Flüssigreaktionen sind Festbettreaktoren, Blasensäulen oder Rieselreaktoren [3]. Die Beschreibung und der Betrieb katalytischer Festbettreaktoren ist sehr kompliziert. Ursache dafür sind Wärme- und Stofftransportprozesse zwischen fester und fluider Phase, intrapartikuläre Transportvorgänge sowie komplexe, chemische Reaktionen in einer oder mehreren Phasen, die die Selektivität der Reaktion erniedrigen. Eine Alternative zu den konventionellen Methoden eröffnen multifunktionale Reaktoren. Ein vielversprechender Ansatz zum Erhalt von hohen Selektivitäten und gleichzeitig akzeptablen Umsätzen in Folgereaktionen sind katalytische Membranreaktoren [4,5]. Allerdings sind katalytische Membranreaktoren erfahrungsgemäß sehr speziell auf einen Prozess zugeschnitten und bieten daher im Hinblick auf alternative Einsatzmöglichkeiten geringere Flexibilität als konventionelle Apparate.

Bei diesem Konzept wird ein Katalysator auf geeignete Weise in einer porösen Membran immobilisiert. In einer solchen katalytischen Schicht können Substrat und Katalysator auf kontrollierte Weise in Kontakt gebracht werden. Ist die Porosität der Membran groß genug, so findet der Stofftransport überwiegend konvektiv statt, so dass das Zwischenprodukt den Katalysator mit dem konvektiven Strom schnell und kontrolliert verlassen kann. Stofftransport durch Diffusion oder Rückvermischung im Katalysator können weitgehend ausgeschlossen werden, so dass die Folgereaktion minimiert wird.

Die eingesetzten Membranen trennen nicht physikalisch und besitzen keine Permselectivität - Eigenschaften die für Membranen in klassischen Einsatzfeldern (z. B. Filtration, Umkehrosmose, Gasseparation) Voraussetzung sind. Vielmehr handelt es sich um eine poröse, nichtselektive Membran als Katalysatorträger. Die Membran wirkt dann quasi wie ein katalytischer Mikroreaktor. Der Vorteil dieses Konzeptes besteht vor allem darin, dass die Reaktanden erst in der katalytisch aktiven Membran auf einander treffen. Unerwünschte Nebenreaktion können dadurch vermieden werden [6]. Der Begriff Membran hat für feste, poröse, nicht permselective und katalytische Schichten einen festen Eingang in das neuere Gebiet der katalytischen Membranreaktoren gefunden [7,8], so dass er auch in dieser Arbeit uneingeschränkt verwendet wird.

Zielstellung der Arbeit ist die Herstellung von Reaktivmembranen mit kontrollierbaren Eigenschaften bezüglich des Stofftransports durch die Membran und der Aktivität des

Katalysators in der Membran. Die Bausteine für diese Reaktivmembranen sind katalytisch aktive Metall-Nanopartikel und mesoporöse, polymere Gele. Vorgestellt wird eine Methode, wie poröse Membranen mit katalytischer Aktivität durch die interpartikuläre Vernetzung (Makrogelierung) von Polyacrylsäurepartikeln hergestellt werden können. Als katalytische Komponente dienen Palladium-Nanopartikel, die in der polymeren Membran immobilisiert sind. Die erhaltenen Membranen werden in ihrem Aufbau charakterisiert und in einer katalytischen Folgereaktion getestet. Der Membranreaktor kann beim erhöhten Drücken bis zu 50 bar betrieben werden, um selektive Hydrierungen in der Flüssigphase (Hydrierung von Cyclooctadien) durchführen zu können. Eine Apparatur soll entworfen und aufgebaut werden, um die zeitlichen Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatz zu messen. Zur Abrundung und Interpretation der Ergebnisse dient eine mathematische Modellierung durch eine Beschreibung des Reaktormodell und der Reaktionskinetik.

## **1.1 Aufbau und Wirkungsweise von Membranreaktoren**

Ein Membranreaktor ist per Definition eine Einheit, in der Stofftrennung und Katalyse gleichzeitig ablaufen [9]. Gegen Ende der 60er Jahre wurde erstmalig vorgeschlagen, Reaktionen und Membrantrennverfahren mit einander zu kombinieren [10, 11,12]. Damit gelingt es, zwei klassische Schritte eines chemischen Prozesses in einer Einheit zusammenzufassen. Der Grundgedanke war damals, den Umsatz gleichgewichtslimitierter Reaktionen in einem katalytischen Membranreaktor zu steigern, indem ein Produkt durch eine selektive Membran entfernt werden sollte. In dieser Zeit wurden bei der Entwicklung polymerer Membranen große Fortschritte erzielt. Polymermembranen sind allerdings unter industriell relevanten Prozessbedingungen nur bedingt chemisch und thermisch beständig. Dafür können sie aber sehr leicht in nahezu jede Form (Röhren, Flächenmembranen etc.) gebracht werden. Mitte der 80er Jahre waren für den Aufbau von Membranreaktoren auch

keramische und glasartige Membranen verfügbar. Da die Struktur und die dadurch bedingten Stofftransporteigenschaften der porösen Gläser oder Keramiken nur in einem engen Rahmen durch ihr Herstellungsverfahren verändert werden können, sind solche Reaktivmembranen im allgemein nur für eine kleine Gruppe von Anwendung einsetzbar. Ein Nachteil ist das Auftreten der hohen Druckverluste an den porösen Gläsern oder Keramiken. In Tabelle 1-1 werden die Membranmaterialien und deren Eigenschaften kurz vorgestellt [13].

Tabelle 1-1: Materialtypen für Membranreaktoren.

Typ	permselektiv?	Grenzen?
Polymer	Ja	Temperatur / Druck
Zeolithe in Polymer	Nein	Temperatur / Druck
Permselektives Metall	Ja	Sprödigkeit, Kosten etc
Dichte Anorganische Oxide	Ja	brauchen niedrige Temperaturen
Poröse Oxide	Nein	Thermische Stabilität
Dünne Schichten auf den oben genannten Materialien	Ja/ nein	Dicke, Dauerhaftigkeit

Im Laufe der Jahre dehnte sich die Erforschung katalytischer Membranreaktoren auf eine breite Palette von Reaktionstypen aus. Beispielhaft seien selektive Hydrierungen, selektive Oxidationen, die Dimerisierung von Olefinen und enzymatische Reaktionen genannt. Trotz vielversprechender Entwicklungen kam jedoch bislang noch kein katalytisches Membranverfahren zur industriellen Anwendung.

Diese Einführung in das Gebiet der katalytischen Membranreaktoren gibt eine kurze Übersicht über die verschiedenen Prinzipien der Reaktionsführung in katalytischen Membranreaktoren und die Herstellungsmethoden von reaktiven Membranen. Vor diesem Hintergrund werden zunächst verschiedene Verfahrenskonzepte und

Anwendungsmöglichkeiten für Membranreaktoren vorgestellt. Ausführliche Übersichten geben [7, 8,14-23].

### 1.1.1 Anwendungsspektrum

#### 1.1.1.1 Reaktor mit permselektiver Membran

Der Umsatz einer gleichgewichtslimitierten Reaktion lässt sich bei diesem Reaktortyp erhöhen, wenn ein oder mehrere Reaktionsprodukte über eine Membran selektiv aus dem Reaktionssystem abgezogen werden (Abbildung 1-1).

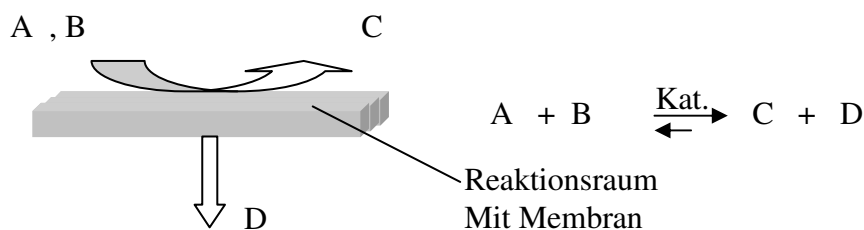


Abbildung 1-1: Prinzip der selektiven Abtrennung von Produkt in katalytischen Membranreaktoren

Auf diese Weise können gegenüber konventionellen Verfahren Umsatzsteigerungen erzielt werden, die oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes liegen. Um die Triebkraft für den transmembranen Stofftransport zu steigern, wird das abgetrennte Reaktionsprodukt auf der Permeatseite der Membran üblicherweise mit einem inerten Spülgas abtransportiert. Die Vorteile einer solchen Fahrweise sind eine Energieersparnis, die langsamere Deaktivierung des Katalysators und die Unterdrückung von Nebenreaktionen, die bei längerer Verweilzeit des Produktes im Reaktor auftreten. Ein großes Anwendungspotential für das Membranreaktorkonzept sind Dehydrierungen verschiedener Kohlenwasserstoffe, da sich Wasserstoff im

Vergleich zu anderen Gasen relativ leicht abtrennen lässt [7]. Für solche Trennaufgaben stehen sowohl dichte als auch poröse, anorganische Membranen zur Verfügung. Dichte Membranen bestehen in der Regel aus Palladium oder Palladiumlegierungen, da sie sehr selektiv für den Transport von Wasserstoff sind [17]. Nachteile solcher Membranen sind u.a. die geringen Permeabilitäten und ihre hohen Kosten. Umgekehrt kann mit porösen Membranen (z.B. aus Keramik) eine erhöhte Permeabilität erzielt werden, jedoch sinkt hierbei die Selektivität für das abzutrennende Produkt. Die Anwendung poröser Membranen in Membranreaktoren hat daher zur Konsequenz, dass nicht nur Reaktionsprodukte sondern auch Edukte durch die Membran transportiert und entfernt werden. Die Folge des sogenannten Reaktandenverlustes sind sinkende Umsätze. Am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol wurden die ersten detaillierten Untersuchungen durchgeführt [24]. In diesem Reaktortyp wurden auch Wassergas-Shift-, Methanoldampfpreforming- und  $\text{H}_2\text{S}$ - Zerfallsreaktionen untersucht [7].

#### 1.1.1.2 Reaktor mit kontrollierter Zugabe von Edukten über eine Membran

Bei diesem Typ von katalytischen Membranreaktoren wird ein Edukt kontrolliert und in geringen Mengen über eine Membran in die Reaktionszone dosiert, wodurch seine Konzentration gering gehalten werden kann (Abbildung 1-2).

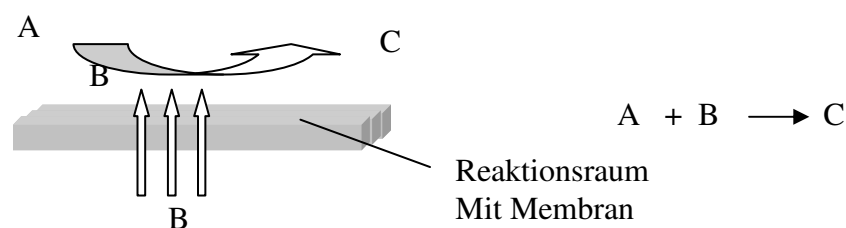


Abbildung 1-2: Prinzip der kontrollierten Zugabe von Edukten in katalytischen Membranreaktoren

Durch Reduzierung der Konzentration eines Reaktanden erreicht man am Reaktorausgang zwar höhere Selektivitäten, aber gleichzeitig vermindert man die Produktmenge. Der Einsatz eines konventionellen Festbettreaktors für die gleiche

Reaktion besitzt aber den Nachteil, dass Nebenreaktionen bei hohen Eintrittskonzentrationen beider Reaktanden schneller ablaufen und somit die Ausbeute bzw. Selektivität senken. Eine geringe Eingangskonzentration hingegen wirkt sich durch eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit negativ auf den Umsatz aus. Mit katalytischen Membranreaktoren sind hohe Selektivitäten bei hohen Umsätzen erreichbar, wodurch bei günstiger Reaktionsführung die Abtrennung von unerwünschtem Nebenprodukt oder nicht umgesetztem Edukt vermieden werden kann. Ein klassisches Feld für diese Reaktionsführung in Membranreaktoren sind partielle Hydrierungen und partielle Oxidationen [7]. Beide Reaktanden werden separat zugeführt, wobei die Membran für einen der beiden durchlässig und in vielen Fällen selbst katalytisch aktiv ist, so dass die Reaktion an der Membranoberfläche abläuft.

#### 1.1.1.3 Membranreaktor zur Kopplung chemischer Reaktionen

Die zuvor erwähnte kontrollierte Zugabe von Edukten über eine Membran kann auch dazu dienen, eine zweite Reaktion mit den von der Membran abgetrennten Produkten zu koppeln (Abbildung 1-3).

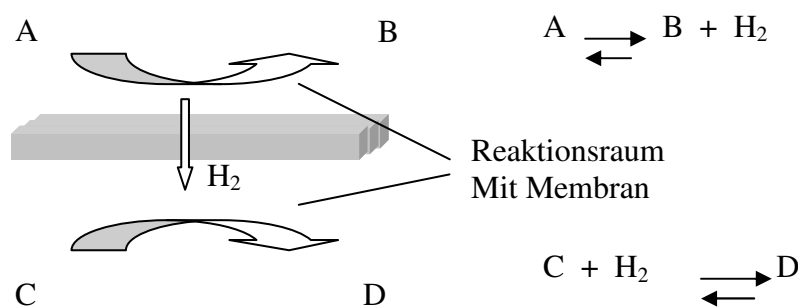


Abbildung 1-3: Prinzip der Kopplung chemischen Reaktionen in katalytischen Membranreaktoren

Die Kopplung über die Membran findet dabei auf drei verschiedenen Arten statt [12]:

- Energetisch: Die Energie, die bei einer exothermen Reaktion entsteht unterstützt eine endotherme Reaktion;
- Thermodynamisch: Beide Reaktionen laufen bei höheren Umwandlungsraten ab, da gezielt ab- und zugeführt wird;
- Kinetisch: Wasserstoff wird in monoatomarer Form durch Metallmembranen transportiert und trägt aufgrund seines Zustands wesentlich zur Verbesserung der Kinetik bei.

#### 1.1.1.4 Reaktoren mit Membranen als aktiven Kontaktor

Dies Membranreaktorkonzept unterscheidet sich insofern von den vorher besprochenen Membranreaktorkonzepten, dass die Membran selbst katalytisch aktiv ist. Sie hat die Funktion einer katalytischen Schicht, in der die Reaktanden unter kontrollierten Bedingungen mit dem Katalysator in Kontakt gebracht und umgesetzt werden (Abbildung 1-4).

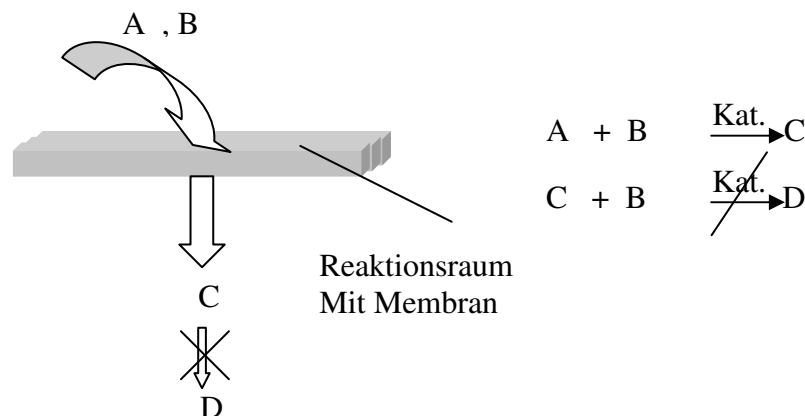


Abbildung 1-4: Prinzipien des aktiven Membrankontaktors am Beispiel einer Hydrierung. Zuführung der Edukte von derselben Seite und selektive Steuerung einer Folgereaktion.



In diesem Fall muss die Membran im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Reaktionsführungen in Membranreaktoren nicht permselektiv für einen der Reaktanden sein. Im Mittelpunkt dieser Verfahrensvariante steht eine poröse, katalytisch aktive Membran. Dies ist bei den zuvor besprochenen Membranreaktorkonzepten wiederum nicht zwingend. Dort kann eine konventionelle, nicht katalytisch aktive, aber permselektive Membran mit einem konventionellen Katalysator zusammenwirken, da die chemische Umsetzung am Katalysator und die Separation aufeinanderfolgende Schritte sind.

Im Membran-Kontaktor werden poröse, nicht selektive Membranen eingesetzt, die aus katalytisch aktiven Materialien bestehen oder in die ein Katalysator eingebettet ist (Siehe Kapitel 1.3 Struktur Und Anordnung Katalysator/Membran). Bei einer permselektiven Membran finden Reaktion und Separation im gleichen Apparat statt. Bei einer nicht permselektiven Membran wird auf eine physikalische Trennung verzichtet – die Membran dient hier als reaktive Zone, in der die Reaktanden unter kontrollierten Bedingungen erst in der katalytisch aktiven Membran aufeinander gebracht und umgesetzt werden.

#### **1.1.1.5 Verringerung von Stofftransportlimitierungen in einem Membranreaktor**

Der katalytische Membranreaktor kann für Dreiphasenreaktionen (Gas-Flüssig-Fest) verwendet werden. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Hydrierung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs in der Flüssigphase unter Verwendung eines geträgerten Katalysators. Pan hat mit dem Kontaktor gezeigt [25], wie die Stofftransportlimitierung, der Gastransport durch eine Flüssigkeit, mit einem Membranreaktor verringert werden kann. Da der Wasserstoff nicht durch die flüssige Phase zum Katalysator transportiert werden muss, ist die Gastransportlimitierung viel geringer als im Slurry-Reaktor. Eine Membran dient dabei als Trennschicht zwischen der Flüssig- und der Gasphase. Als Membran wird eine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schicht mit

eingelagertem Platin, eingesetzt. Der Wasserstoff wird unter Umgehung der Flüssigphase direkt zum aktiven Zentrum in der katalytischen Membran transportiert, wo er auf das Substrat trifft. Das Produkt wird an oder in der Membran gebildet und durch Diffusion in die Flüssigphase abtransportiert. Neben der Verringerung von Transportlimitierungen entfällt die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch durch die Einbettung in eine Membran. Torres und Peureux untersuchten das Phasentrennungs-Membran-Prinzip am Beispiel der Nitrobenzol-Hydrierung anhand von theoretischen und experimentellen Studien mit Membranen von gleichen Typ [26, 27]. Pina vergleicht einen Membranreaktor mit Festbett- und Monolithreaktoren [28]. Der Membranreaktor ist beiden überlegen, da hier die Limitierung sowohl durch Film- als auch durch Porendiffusion mittels erzwungener Konvektion stark reduziert wird. Im Festbettreaktor müssen die Nitrobenzolkoleküle durch einen äußeren Grenzfilm und anschließend in die Poren des Katalysators diffundieren, um an die aktiven Adsorptions-Zentren des Katalystors zu gelangen.

Katalytische Membranreaktoren können auch dazu genutzt werden, um eine höhere Selektivität zu erzielen. Dieser Art der Selektivitätssteigerung wird hauptsächlich bei partiellen Oxidationen und Hydrierungen von Kohlenwasserstoffen erreicht. Die Ergebnisse verschiedener Autoren ergaben eine nennenswerte Verbesserung gegenüber herkömmlichen Reaktoren [29]. Vitulli hydrierte p-Chlornitrobenzol und erzielte mit dem Membranreaktor eine deutlich höhere Selektivität im Vergleich zum Trägerkatalysator im Slurry-Reaktor. Dies konnte mit der verbesserten Wasserstoffzufuhr durch die Membran erklärt werden [25]. Bei der Hydrierung von 1-Tetradecen wurde eine sehr viel höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch die Trennung von Gas- und Flüssigphase mit einer katalytisch aktiven mikroporösen Membran erzielt als im Slurry-Reaktor [30].

## 1.2 Katalytische Membran- und Festbettreaktoren im Vergleich

Ein wichtiges Forschungsgebiet der Reaktionstechnik ist die Untersuchung von Folgereaktionen mit dem Ziel der Maximierung der Ausbeute an den gewünschten Produkten (Gl. 1-1):



Es ist bekannt, dass in Folgereaktionen die Zwischenproduktselektivität stark von der lokalen Produktkonzentration im Katalysatorkern abhängt [31]. Bisher werden solche Reaktionen in katalytischen Festbettreaktoren unter Einsatz von Schalenkatalysatoren durchgeführt. In jüngster Zeit wird der katalytische Membranreaktor als ein weiteres alternatives Reaktorkonzept diskutiert. Der katalytische Membranreaktor bietet die Möglichkeit der Selektivitätsverbesserung für ein gewünschtes Produkt im Vergleich zum konventionellen katalytischen Festbettreaktoren. Um die Vorteile des Membrankonzepts verstehen zu können, sollen zunächst die Nachteile des Festbettreaktors erläutert werden.

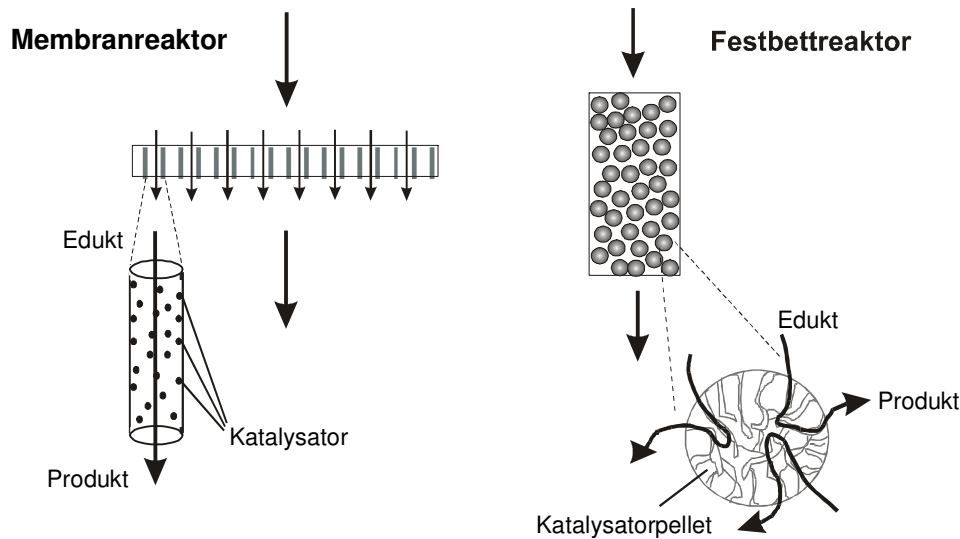


Abbildung 1-5: Reaktionsprinzip des Membranreaktors im Vergleich mit konventionellem Festbettreaktor (Schüttung von Katalysatorpellets)

In konventionellen katalytischen Festbettreaktoren wird eine Schüttung aus porösen Katalysatorpellets eingesetzt (Abbildung 1-5, rechts). Betrachtet werden soll die katalytische Folgereaktion der Eduktes A zum gewünschten Zwischenprodukt B, das zu C weiterreagieren kann. Dieses Schema trifft z. B. auf selektive Hydrierungen von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu.

Durch Diffusion erfolgt der Stofftransport der Reaktanden A und  $H_2$  in das Katalysatorpellet. Das Zwischenprodukt B wird am katalytisch aktiven Zentrum im Inneren des Pellets gebildet und durch Diffusion abtransportiert. Da der Stofftransport durch Diffusion sehr langsam und nicht kontrollierbar ist, findet die unerwünschte Folgereaktion von B zu C statt, wenn B das Pellet nicht schnell genug verlässt.

Die Selektivität nach Gl. 1-2 ist in diesem Fall definiert als Anteil des gewünschten Produktes B an allen gebildeten Produkten (einschließlich der auftretenden Nebenprodukte):

$$\text{Selektivität} = \frac{n_B}{n_B + n_C}$$

Gl. 1-2

Aufgrund der Diffusionslimitierung des Zwischenproduktes B in den Poren ist dessen Konzentration im Katalysatorkorn erhöht, wodurch die Geschwindigkeit der Folgereaktion zu C steigt und die Selektivität sinkt.

Bei der formalkinetischen Betrachtungsweise wird der Geschwindigkeitsanstieg der Folgereaktion durch eine Erhöhung der Konstante  $k_2$  (Gl. 1-1) ausgedrückt - während in der Realität die Konzentration des Zwischenproduktes am Reaktionsort und nicht die Geschwindigkeitskonstante erhöht ist. Es handelt sich dann nicht mehr um die mikrokinetische Geschwindigkeitskonstante, sondern um eine effektive, durch Stofftransport beeinflusste makrokinetische Konstante  $k_{2,\text{eff}}$ . Das Verhältnis der Konstanten  $k_{1,\text{eff}}$  und  $k_{2,\text{eff}}$  (s. Gl. 1-1) bestimmt die Selektivität der Reaktion. Je stärker  $k_{2,\text{eff}}$  relativ zu  $k_{1,\text{eff}}$  erhöht ist, desto schneller sinkt die Selektivität für das Zwischenprodukt B. Dies wird in Abbildung 1-6 anhand einer Modellrechnung für eine Reaktion zweiter Ordnung gezeigt, wobei  $k_{1,\text{eff}}$  konstant gehalten und  $k_{2,\text{eff}}$  variiert wurde. In jedem Fall sinkt die Selektivität mit steigendem Umsatz an Edukt, da wegen der steigenden Konzentration an Zwischenprodukt die Geschwindigkeit der Folgereaktion ansteigt.

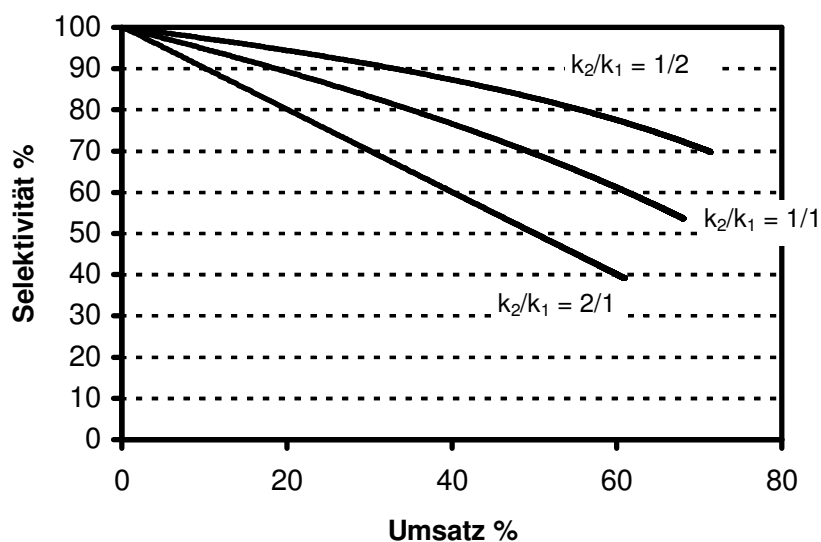


Abbildung 1-6: Umsatz-Selektivitätsdiagramm für eine Folgereaktion (Modellrechnung mit Reaktion 2. Ordnung). Variation des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten des ersten ( $k_1$ ) und zweiten ( $k_2$ ) Reaktionsschrittes

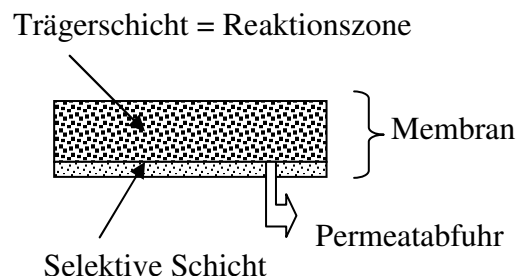
Das Konzept des katalytischen Membranreaktors hingegen hat zum Ziel, die Selektivität für das Zwischenprodukt B einer Folgereaktion zu erhöhen (Abbildung 1-5, links). Eingesetzt wird eine poröse Membran, in deren Poren sich der Katalysator befindet. Der Stofftransport der Reaktanden durch die Membran findet im Wesentlichen konvektiv statt. Er kann durch die Einstellung der geeigneten Porengröße und des Druckgradienten über die Membran gesteuert werden. Somit wird eine definierte, kurze Kontaktzeit der Reaktanden mit dem katalytischen Zentrum erreicht. Das Zwischenprodukt kann mit dem konvektiven Stoffstrom durch eine entsprechend dünne Membran schnell abtransportiert werden, so dass eine Anreicherung in der Membran und damit die Folgereaktion vermieden wird. Die Selektivität wird unter diesen Randbedingungen nur durch die Mikrokinetik der Reaktion bestimmt.

### 1.3 Struktur und Anordnung Katalysator/Membran

Die Anordnung des Katalysators und der Membran kann auf verschiedene Arten erfolgen. Dabei sind vor allem Membranen und Katalysatoren, die getrennt in einem Reaktor eingebaut werden, von katalytisch aktiven Membranen zu unterscheiden.

#### 1.3.1 Katalytischer Membranreaktor (CMR)

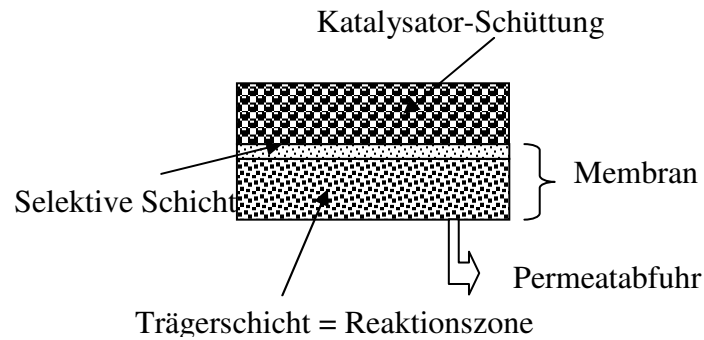
Die chemische Reaktion findet bei asymmetrisch aufgebauten Membranen in der grobporösen Trägerschicht, in die der Katalysator eingebettet wird, statt. Die selektive Schicht der asymmetrischen Membran ist für eine oder mehrere Komponenten durchlässig und selektiv. Sie trennt die gewünschten Produkte ab oder führt gezielt ein Edukt der Reaktion zu.



#### 1.3.2 Festbett Membranreaktor (PBMR)

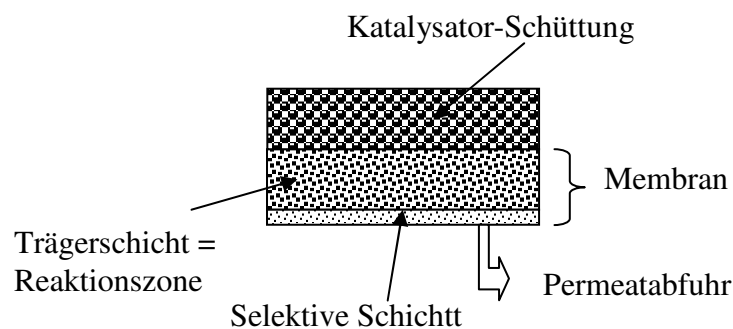
Die Membran ist selektiv und durchlässig für eine oder mehrere Komponenten des Reaktionsgemisches, jedoch nicht katalytisch aktiv. Die Reaktion findet in einem Reaktionsraum, der mit einer Schüttung oder einem porösen Körper gefüllt ist, statt. Die Membran dient der Zu- oder Abfuhr von Komponenten des Reaktionsgemisches. Ist der

Reaktionsraum mit einer Flüssigkeit gefüllt, so handelt es sich um Flüssigkeitsbett-Membranreaktor (FBMR).



### 1.3.3 Festbett katalytischer Membranreaktor (PBCMR)

Die Membran ist wie beim katalytischen Membranreaktor katalytisch aktiv und selektiv für eine oder mehrere Komponenten. Zudem ist eine Schüttung oder ein poröser Körper, in dem eine Reaktion stattfindet, oberhalb der Membran vorhanden. Diese Anordnung dient zur selektiv Abtrennung eines Produktes bei Reaktionen, die das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist. z.B. Dehydrierung von Propan zur Propen.





## 1.4 Membranherstellung

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Methoden für die Herstellung von katalytisch aktiven Membranen vorgestellt werden. Dabei werden poröse Polymer- und Keramikmembranen getrennt behandelt. Porenfreie Membranen wurden zwar in einigen Publikationen zur Anwendung von Membranreaktoren eingesetzt. Porenfreie Membranen soll im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

### 1.4.1 Mikroporöse Reaktivmembran aus keramischen Materialien

Aufgrund intensiver Forschungsarbeiten wurde in den letzten Jahren eine große Anzahl an Artikel über anorganische Membranen und deren Herstellung veröffentlicht. Eine umfassende Übersicht ist in [32] und [33] zu finden. Die anorganischen Membranen lassen sich je nach Membranmaterial und Aufbau der Membran klassifizieren. Als Membranmaterial für die Hochtemperaturanwendung eignen sich Aluminiumoxid [34,35], Titanoxid [36] und Silicate [37].

Die wichtigsten Vorteile anorganischer Membranen sind:

- Thermische Stabilität: Einsetzbar über 200°C
- Chemische Stabilität: Einsatzfähigkeit über weite pH-Bereiche
- Hohe Lebensdauer
- Mechanische Stabilität

Die Nachteile anorganischer Membranen:

- Material- und Fertigungskosten
- Geringe Permeationsrate bei hohen Selektivitäten
- Geringe Biegefestigkeit, sprödes Verhalten, druckstoßempfindlich
- Dichtungstechnik

Derzeit sind keine Membranen erhältlich, die sich sowohl durch eine sehr hohe Selektivität als auch durch eine hohe Permeationsrate ausweisen. Bei Erhöhung der Selektivität durch z.B. Verkleinerung der Porendurchmesser bis zu Molekulargröße sinkt die Permeationsrate auf Werte, die mit denen von dichten Metall-Membranen vergleichbar sind.

Eine Technik zur Herstellung katalytisch aktiver poröser anorganischer Reaktivmembranen ist die Imprägnierungstechnik, dabei werden Palladium [38] oder Platin-Cluster [39] in Aluminiumoxide-Membranen eingelagert. Ionenaustausch-Methoden mit spezifischen Wasch- und Trocknungsschritten führen zu fein dispergierten Platin-Partikeln mit homogener Beladung in Silizium- oder Aluminium-Membranen. Die Eigenschaften der Platin- Membran-Katalystoren sind sehr ähnlich mit den konventionellen Katalysatoren ohne Membran Effekt [40]. Das Sol-Gel-Verfahren ist eine weitere Technik zur Herstellung poröser anorganischer Membrankatalystoren. Das Verfahren gliedert sich in zwei Teile. Einerseits wird aus metallorganischen Verbindungen, organischen Lösungsmitteln und speziellen Verbindungen ein Sol (Lösungen mit Teilchengrößen zwischen 1 nm und 1000 nm) hergestellt. Aus einem solchen Sol lassen sich nun die verschiedensten Produkte herstellen. Hierbei reagiert das Sol zu einem Gel. Metallbeladene Oxide und Mischoxide werden z.B. mit diesem Verfahren erhalten [41, 42, 43]. Die bedeutendste Gruppe mikroporöser keramischer Membranen sind jedoch Zeolithmembranen. Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate mit regulärer dreidimensionaler Porenstruktur, die sich durch sehr kleine und sehr gut definierte Porengrößen im Bereich von 0,3 bis 1 nm auszeichnen.

#### **1.4.2 Mikroporöse Reaktivmembran aus Polymeren**

In jüngster Zeit wurden beträchtliche Fortschritte bei der Entwicklung von Polymermembranen in Membranreaktoren im Vergleich zu anorganischen Membranen erreicht. Aufgrund der geringeren Temperaturbeständigkeit sind Polymermembranen für Anwendung bei vielen technisch wichtigen Reaktionen allerdings nicht besonders

geeignet. Zudem sind Polymermembranen gegen organische Lösungsmittel und aggressive Reagenzien wenig beständig. Ihr wichtiges Anwendungsfeld blieb daher die Biokatalyse und die Pervaporation bei milden Bedingungen. Die Vorteile der Polymermembranen liegen in ihren guten Trenneigenschaften, der einfachen Herstellungsverfahren und geringen Kosten.

Orlich und Kempin mischten stabilisierte Palladium-Kolloide mit einer reinen Polyvinylalkohol-Lösung und erhielten nach einem physikalisch/ chemischen Vernetzungsprozess des Polymeren poröse Membranen [44]. Fritsch, Nunes und Tröger mischten gelöste Metallcluster mit Poly(amid-imid)-Lösungen (PAI) und erhielten nach Verdampfung des Lösungsmittels nicht poröse, katalytisch aktive Polymermembran [45]. Eine weitere Technik zur Herstellung poröser Reaktivmembranen ist das Eintauchen einer Polymermembran in eine metallhaltige Lösung und anschließender Reduktion mit reaktiven Hydriden. Liao und Zhao tauchten Hohlfasern aus Cellulose-Acetat in ein Palladium-Stabilisator-Gemisch ein und reduzierten anschließend mit Hydrazin [46, 47]. Ziegler et al. tauchten poröse, anorganisch modifizierte Polymermembran (Ti-PAI) mit einer Palladiumacetat-Lösung ein und reduzierten mit Natriumborhydrid [48].

## 1.5 Heterogene Katalyse

Heterogene Katalysatoren spielen in der industriellen Chemie und der Umweltchemie eine außergewöhnlich große Rolle. Etwa 90% der industriellen Prozesse zur Erzeugung organischer Grund- und Zwischenprodukte verlaufen katalytisch. Erst 1834 führte E. Mitscherlich den Begriff „Kontaktreaktionen“ ein [49], und 1835 schlug D. Berzelius den Begriff „Katalyse“ vor [50]. Erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts gelangte W. Ostwald zu einer Definition des Katalysators als ein „Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen“. Während man früher annahm, dass ein Katalysator sich beim Reaktionsablauf nicht verändert, ist heute wohl bekannt, dass Katalysatoren mit einem oder mehreren Reaktanden chemische Bindungen während des Katalyseprozesses eingehen und danach wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren. Der Katalyseprozess ist demnach ein Zyklus. Man unterscheidet zwischen homogener Katalyse und heterogener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse bilden Katalysator und Reaktanden eine einheitliche Phase, während bei heterogen katalytischen Reaktionen der Katalysator in der Regel aus einem Feststoff besteht, und die Reaktanden gasförmig oder flüssig sind. Die homogene Katalyse zeichnet sich meist durch höhere Umsätze und Selektivitäten aus. Aufgrund der Schwierigkeiten der Abtrennung des Katalysators in der homogenen Katalyse setzte sich vor allem die heterogene Katalyse in industriellen Prozessen durch. Bei der heterogenen Katalyse spielt der Stofftransport (Film- und Porendiffusion) meist eine sehr bedeutsame Rolle.

Ein katalytischer Prozess setzt sich aus der Gesamtheit der katalytischen Reaktionen an der Katalysatoroberfläche und den Transportprozessen (Zuführung der Substrate zu den aktiven Zentren und Abtransport der Reaktionsprodukte) zusammen. Die Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion sind in Abbildung 1-7 schematisch dargestellt.

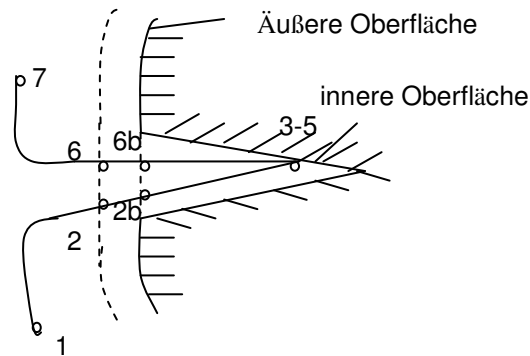


Abbildung 1-7: Schematische Darstellung der Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion

- 1: Transport der Reaktionspartner aus der Strömung an die hydrodynamische Grenzschicht (Film-Diffusion)
- 2a: Diffusion der Reaktanden durch die Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Kontaktkorns
- 2b: Diffusion von der äußeren an die innere Oberfläche des Kontaktkornes (Porendiffusion)
- 3: Chemisorption bzw. Adsorption der Reaktionspartner
- 4: Chemische Reaktion (Oberflächenreaktion)
- 5: Desorption der Reaktionsprodukte
- 6a: Diffusion der Reaktionsprodukte von der inneren Oberfläche zur äußeren Oberfläche
- 6b: Diffusion der Reaktionsprodukte durch die hydrodynamische Grenzschicht
- 7: Transport der Reaktionsprodukte von der Grenzschicht in die Strömung

Eine heterogene katalysierte Reaktion kann als eine Folge von Transportprozessen, Chemisorptionsprozessen und der Oberflächenreaktion beschrieben werden. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Teilschritte bestimmt. Ist die Gesamtgeschwindigkeit durch das Zusammenwirken mehrerer Schritte bestimmt, spricht man von Makrokinetik. Dabei wird die Geschwindigkeit der Reaktion auf die makroskopisch messbaren Konzentrationen in der Fluiden Phase im Reaktor bezogen.

## 1.6 Metallkolloide

Die Kolloid-Chemie ist eines der ältesten Fachgebiete der Chemie. Die Anwendung von nanoskalierten Partikeln ist schon seit der Antike bekannt [51]. In dieser Zeit wurde lösliches kolloides Gold zum Färben von Gläsern und Keramiken genutzt. Der Begriff Kolloid wurde erstmals im Jahre 1861 von Graham verwendet [52]. Nach dieser Definition handelt es sich bei Kolloiden um nicht kristallisierbare Stoffe mit einer geringen Diffusionsgeschwindigkeit in entsprechenden Lösungsmitteln. Die moderne Definition spricht von Kolloiden, wenn eine Phase (die kolloiden Feststoffe) derart in einer zweiten Phase (dem Lösungsmittel) suspendiert ist, dass keine Phasenseparation z. B. durch Sedimentation stattfindet [53].

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten der Kolloid-Chemie stammen aus dem 19. Jahrhundert von Faraday [54]. Es gelang ihm, Goldkolloide aus  $[\text{AuCl}_4]^-$  durch Reduktion mit weißem Phosphor zu erhalten. Eine genaue Charakterisierung der Partikel war zu dieser Zeit noch nicht möglich. Später wurde die Synthese von Thomas et al. nachgestellt, wobei sich herausstellte, dass die Faraday'schen Gold-Kolloide eine Größe von 3-30 nm aufweisen [55]. Eine Besonderheit der Metall-Kolloide sind ihre außergewöhnlichen optischen [56], magnetischen [57] und elektronischen [58] Eigenschaften. Diese Eigenschaften resultieren aus der besonderen Bandstruktur, die bei Kolloiden vorliegt (Abbildung 1-8). Der Abstand von Valenz- und Leitungsband hängt bei vielen metallischen kolloiden Partikeln direkt von der Partikelgröße bzw. der Anzahl der Atome ab. Je kleiner die Partikel werden, desto stärker tragen die speziellen Eigenschaften der Oberflächen-Atome zum Verhalten der Partikel bei [59].

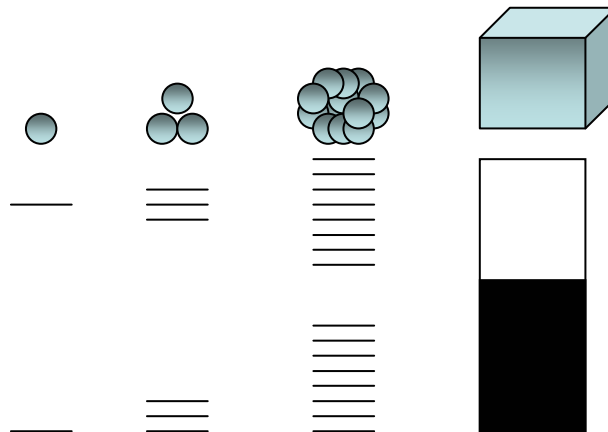


Abbildung 1-8: Modell der Valenz- und Leitungsband-Struktur eines Atoms, Cluster, Kolloids und von *bulk*-Material

Dem besonderen Augenmerk gilt jedoch die Anwendung von Metall-Kolloiden in der homogenen [60] oder heterogenen [61] Katalyse. Metall-Kolloide stellen dabei ideale Modellverbindungen für die Untersuchung von an Metalloberflächen ablaufenden Katalyseprozessen dar. Durch ihre geringe Teilchengröße besitzen sie eine hohe spezifische Oberfläche und ein hohes Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl. Durch die Wahl des geeigneten Stabilisators sollte eine gezielte Steuerbarkeit der Aktivität und Selektivität einer katalysierten Reaktion erreichbar sein.

### 1.6.1 Synthese von Metallkolloiden

Für die Synthese von Metallkolloiden sind eine Anzahl verschiedener Methoden entwickelt worden. Zu den physikalischen Methoden gehört die Metallverdampfung [64], photochemische [65] und die radiolytische Methode [66]. Allerdings machen die chemischen Methoden den größten Teil der Synthesen von Metallkolloiden aus. Generell werden dazu geeignete Metallsalze in Gegenwart von organischen Stabilisatoren wie Liganden, Polymeren, Tensiden und Blockcopolymeren mit den verschiedensten Reduktionsmitteln wie Hydrazin [67], Wasserstoff [68] und Borhydride [69] umgesetzt. Als Lösungsmittel für Metallkolloide kommen sowohl organische

Lösungsmittel als auch Wasser in Frage. Je nach verwendetem Lösungsmittel handelt es sich entsprechend um Organsole oder Hydrosole.

Die Verwendung von Tensiden zur Stabilisierung von Metallkolloiden wurde erstmals von Kiwi und Grätzel beschrieben [70]. Ihnen gelang es, mittels Wasserstoffreduktion hergestellte Platin-Kolloide in Wasser mit dem kationischen Tensid Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) zu stabilisieren. Ein ähnliches Tensid wurde später von Toshima et al. für stabilisierte Platinkolloide verwendet, die in der Hydrierung von Olefinen getestet wurden [71].

Als weitere Stabilisatoren zur Strukturkontrolle der Metallkolloide haben Blockcopolymere einen vielseitigen Einsatz gefunden [72]. Ihre molekulare Struktur besteht aus mindesten zwei Blöcken, die jeweils aus identischen Monomeren aufgebaut sind und von denen ein hydrophil und der andere hydrophob ist (Abbildung 1-9).

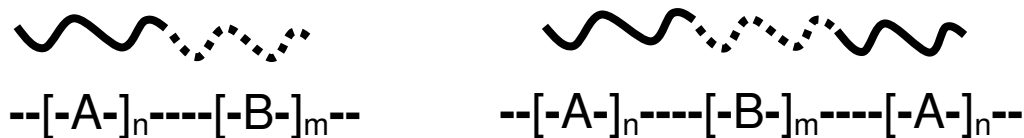


Abbildung 1-9: Lineares AB-Diblockcopolymer und lineares ABA-Triblockcopolymer

In dem hydrophil- hydrophoben Doppelcharakter sind sie klassischen Tensiden analog. Blockcopolymere bieten aber weitaus mehr Variationsparameter in ihrer Struktur und molekularen Aufbau. Die chemische Zusammensetzung (monomere Wiederholungseinheiten, funktionelle Monomere), die Blocklänge und die Blockstruktur (linear, verzweigt) können beliebig variiert (Abbildung 1-10). Blockcopolymere wirken durch ihre hydrophil/hydrophobe Eigenschaften als sterische und elektrostatische Stabilisatoren, während der Stabilisierungsmechanismus klassischer niedermolekularer Tenside rein elektrostatisch ist. Eine weitere Vorteile sind eine hohe kinetische Stabilität und ihre Lebensdauer, die bis in den Sekunden-, Minuten- oder Stundenmaßstab reichen kann.



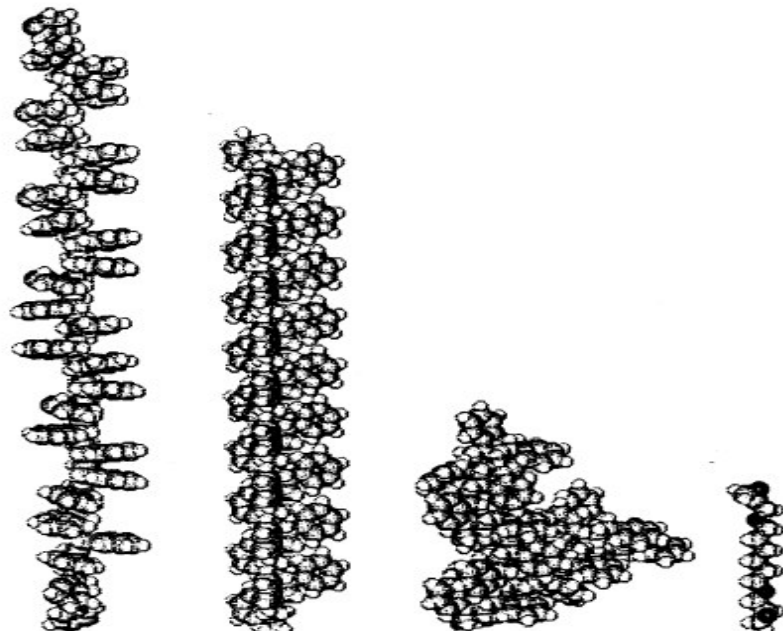


Abbildung 1-10: Verschiedene Konformationen des Polystyrolblockes des Stabilisator (Typ SE 3010 oder SE 3030; drei Moleküle links) und des Hexandioldiglycidelethermoleküls (rechts)

Die Synthese von Metallkolloide wird oft in Mizelle vorgenommen [73]. Sie bilden sich in Flüssigkeiten, in denen nur einer der beiden Blöcke löslich ist. In ihrem Kern sammelt sich das Metallsalz, sofern dieses in der Flüssigkeit unlöslich ist und es entsteht ein Polymer-Metallsalz-Komplex (Abbildung 1-11). Durch Zugabe eines Reduktionsmittels erhält man ein stabilisiertes Metallkolloide.

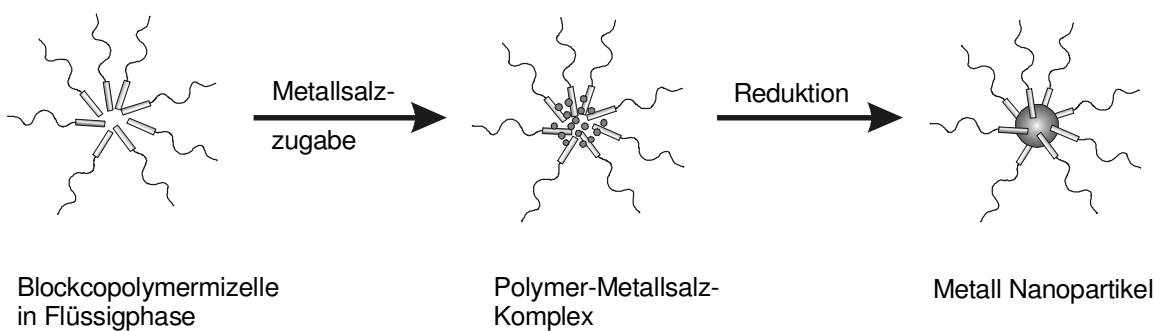


Abbildung 1-11: Bildungsmechanismus von Metallkolloide in Blockcopolymermizellen

Die ersten Beispiele der Metallsalz-Reduktion mittels niederer aliphatischer Alkohole stammen von Hirai et al. [74]. In Gemischen aus Wasser und Methanol bzw. Ethanol wurden so Metallkolloide von Rhodium, Palladium, Silber, Osmium und Gold hergestellt. Stabilisiert wurden diese Kolloide durch polare wasserlösliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyvinylalkohol (PVA). Toshima et al. gelangten durch die Reduktion mit Alkoholen die Herstellung bimetallischer Edelmetall-Kolloide aus Gold/Platin, Gold/Palladium, und Platin/Ruthenium, welche mit PVP und PVA stabilisiert wurden [75]. Nakao et al. konnten durch Borhydrid-Reduktion Rhodium-, Palladium-, Platin-, Silber-, und Gold-Kolloide erhalten, welche mit Polyethylenglycol-mono-nonylphenylether stabilisiert wurden [76].

Die Borhydrid-Reduktion wurde auch von Bönemann et al. zur Darstellung einer großen Zahl an Übergangsmetall-Organosolen verwendet [77]. Die Borhydrid-Methode ist damit neben der Alkohol-Reduktion eines der universellsten Verfahren zur Darstellung von Übergangsmetall-Organosolen und -Hydrosolen. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode aus, dass das Bor durch die Wechselwirkung des mit dem Übergangsmetall während der Reduktion als Metallborid in das Metall-Kolloid mit eingebaut werden kann [78].

### 1.6.2 Kolloidkatalysatoren

Der Einsatz von Metallkolloiden zum Aufbau von Heterogenkatalysatoren wurde bereits von Bond [79] 1956 und Turkevich [80] 1970 vorgeschlagen. Die Darstellung und katalytische Anwendung kolloidaler Nanometalle wurde in den letzten Jahren zum weltweit vielseitig bearbeiteten Forschungsgegenstand. Die am meisten erforschten Reaktionen beim Einsatz von katalytischen Metallkolloiden sind Hydrierungen. Die am häufigsten verwendeten Kolloidkatalysatoren für Hydrierungen sind aus Palladium, Platin und Rhodium. Die Hydrierung von Cyclohexen in der Flüssigphase ist eine häufig verwendete Testreaktion für die katalytischen Eigenschaften der Kolloidkatalysatoren. Hirai et al. untersuchten den Einfluss der Stabilisierung (mit und ohne Polyvinylpyrrolidon PVP) auf die Aktivitäten und Selektivitäten von Palladium-

Nanopartikel-Katalysatoren bei der Hydrierung von 1,3- und 1,5-Cyclooctadien [81]. Neben Aktivität und Selektivität ist vor allem die Langzeitstabilität eines Katalysators von praktischer Bedeutung. Die Kolloidkatalysatoren wurden auch für eine Vielzahl technisch bedeutender Hydrierungen benutzt, auch für Substrate der Fein- und Spezialchemie. Die erste Bestätigung für die technische Anwendbarkeit der Kolloidkatalysatoren in der heterogenen Katalyse brachte der Befund von Bönemann und Richter, dass bimetallische Pt/Rh-Kolloidkatalysatoren den konventionellen Bimetallkatalysatoren gleicher Zusammensetzung in der Hydrierung überlegen sind [82, 83]. Neiteler hat bereit gezeigt, dass Pd-Kolloid/Aktivkohle-Katalysatoren eine höhere Langzeitstabilität aufweisen, als konventionelle Pd/C-Katalysatoren. Die Aktivkomponente in Kolloidkatalysatoren werden von Resten der Schutzhülle vor Desaktivierung durch Katalysatorgifte im Substrat geschützt [84]. Eine Übersicht über den Einsatz von Metall-Nanopartikeln als Hydrierkatalysatoren wird in Tabelle 1-2 gegeben.

Tabelle 1-2: Einsatz von Metallnanopartikeln in Hydrierungsreaktionen

Substrat	Metall	Stabilisator	Phase	p / bar	T / K	Referenz
3-Hexin-1-ol	Pd/Pb	Sulfobetain SB12	fl	normal	263	Siepen [85]
Cyclohexen	Pd	P2VP	fl	normal	298	Mayer [86]
Cyclohexen, Hex-1-ene	Pd	Natrium dodecyl sulfat ( $\text{Na}^+\text{DS}^-$ )	fl	normal	298	Kiraly [87]
Oct-1-ene	Rh	PVP	fl	1	298	Borsla [88]
1,3-Cyclooctadien	Pd	P4VP	fl	normal	303	Hirai [89]
1,3-Cyclooctadien	Pd/Au	P2VP	fl	normal	303	Toshima [90]
1,3-Cyclooctadien	Pd/Pt	P2VP	fl	normal	303	Toshima [91]
1,5-Cyclooctadien	Pd	$\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ u. Gelmatrix	fl	normal	298	Reetz [92]
Cyclopentadien	Pd, Pt, Ru	P2VP, PVA	fl	normal	303	Wang [93]
Nitrobenzol	Ni/Pd	P2VP	fl	normal	303	Lu [94]
o-Chlor-Nitrobenzol	Ru/Pd, Ru/Pt	P2VP	fl	normal	303	Liu [95]
o-Chlor-Nitrobenzol	Ru	P2VP	fl	40	320	Liu [96]
o-Chlor-Nitrobenzol	Pd/Pt	P2VP	fl	normal	303	Yang [97]
Dehydrolinalool	Pd	PS-block-P4VP	fl	normal	323- 368	Sulman [98]
Acetylenalkohole	Pd	PS-block-P4VP	fl	normal	323- 368	Sulman [99]
Citronellal	Pt, Ru	P2VP	fl	60	333	Yu [100]
$\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Aldehyde (versch.)	Pt	P2VP	fl	40	333	Yu [101]
Zimtaldehyd	Pt/Co	P2VP	fl	40	333	Yu [102]
$\alpha$ -Ketoester	Pt	P2VP	fl	40	298	Zuo [103]
Pyruvat	Pt	P2VP	fl	40	298	Zuo [104]
Ethylpyruvat	Pt	P2VP	fl	2	297	Koehler [105]
1,3-Butadien	Pd	Diblockcopolymer- Filme	g	normal	298/ 393	Cohen [106]
Cyclohexadien	Pd, Pd/Au	PS-block-P4VP	fl	1,1	303	Seregina [107]

Die Abtrennung von Metall-Kolloid-Katalysatoren in homogener Phase aus dem Reaktionsgemisch ist sehr aufwendig. In vielen Fällen besteht das Problem der Agglomeration. Um diesen Schritt zu umgehen, werden die Metallkolloide auf geeigneten Trägern immobilisiert. Die Aktivität des Katalysators vermindert sich häufig nicht. In vielen Fällen wurden sogar erhöhte Aktivitäten im Vergleich zu den ungeträgerten Kolloiden erreicht [107,93]. Zur Immobilisierung können Metall-Kolloid-Katalysatoren in festen Polymermatrices, oder Polymerfilmen erzeugt werden. Die Synthese von Palladium-Nanoclustern in Diblockcopolymer-Filmen wurde von Cohen [106] beschrieben und als katalytische Aktivmembran zur partiellen Hydrierung von Butadien verwendet. In flüssiger Phase werden Metallkolloide unter Zusatz eines Stabilisators gebildet und durch Reduktionsmittel reduziert. Anschließend werden sie auf einen geeigneten Träger angebunden. Häufig werden Metall-Kolloide rein physikalisch an klassische Katalysatorträger angebunden, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [107, 97],  $\text{CaCO}_3$  [85] oder Aktivkohle [84]. Eine weitere Variante ist der Einschluss von Metall-Kolloide in eine anorganische Matrix durch einen Sol-Gel Prozess [92].

## Kapitel II

### Experimenteller Teil

#### 2.1 Verwendete Materialien

Die Chemikalien, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind:

- Acrylsäure der Firma Merck Reinheit:>99%
- Hexandioldiglycidylether der Firma Witco GmbH Reinheit: 70%
- 1,2,4-Trimethylbenzol der Firma Aldrich Reinheit:>99%
- Blockcopolymer SE3010 der Firma Goldschmidt AG
- ADVN 2,2-azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
- Wasser (entionisiert)
- n-Heptan der Firma Sigma-Aldrich Reinheit:>99%
- Natriumborhydrid der Firma Sigma-Aldrich Reinheit:>99%
- Wasserstoff 5.0 (Messer-Griesheim)
- Stickstoff 5.0 (Hausleitung)
- 1,5-Cyclooctadien der Firma Aldrich Reinheit: 99%

- Palladium (II) acetat der Firma Aldrich Reinheit: 98%
- Palladium (0,5wt.%) auf Aktivkohle der Firma Degussa-Hüls AG
- Palladium (0,5wt.%) auf Aluminiumoxid der Firma Aldrich

Bei den Einsätzen der Chemikalien wurden auf zusätzliche Reinigung verzichtet.

## 2.2 Herstellung der Dispersion

### 2.2.1 Herstellung von Polyacrylsäure-Dispersionen

Die Fällungspolymerisation von Acrylsäure wird in einem Glasreaktor mit Doppelmantel und Propellerrührer durchgeführt. Bei Raumtemperatur werden 1,6 g Blockcopolymer SE 3010 der Firma Goldschmidt AG, die in Form von Pellets im Kühlschrank aufbewahrt wurden, in 1,2,4-Trimethylbenzol im Glasreaktor gelöst. Danach werden 11g Acrylsäure zu der Lösung hinzugefügt. Die Mischung wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur unter Rühren mit Stickstoff gespült, um eine bessere Durchmischung sowie einen fast vollständigen Sauerstoffausschluss in der Lösung zu erreichen. Die Reaktionsmischung wird auf 50°C aufgeheizt. Der Temperaturverlauf im Reaktor wird mit einem Schreiber aufgezeichnet. Anschließend werden 1,1g entgastes Wasser in die Lösung gegeben. Nachdem die Temperatur wieder konstant ist, werden 0,15g in 1,2,4-Trimethylbenzol gelöste Initiator ADVN, 2,2-azobis(2,4-dimethylvaleronitril), der Lösung zugesetzt (Abbildung 2-1). Zu Anfang der Reaktion ist die Lösung trüb. Danach wird die Lösung durch den Temperaturanstieg immer klarer; bei der maximalen Temperatur wird die Lösung wieder trüb. Nachdem die Temperatur das Ausgangsniveau wieder erreicht hat, ist die Reaktion beendet. Die erhaltene 10 Gew.% Dispersion wird in eine Flasche abgefüllt und im Kühlschrank aufbewahrt.

Tabelle 2-1 gibt die Rezeptur zur Herstellung einer 10 Gew.% Polyacrylsäure-Dispersion an, die als Standard-Dispersion verwendet wurde.

Tabelle 2-1: Rezepturen für die Herstellung von PAA-Dispersion

	Masse [g]	Gew%
Acrylsäure	11,0	10,00
Blockcopolymer SE3010	1,6	1,45
Wasser (entionisiert)	1,1	1,00
Initiator ADVN	0,15	0,14
1,2,4-Trimethylbenzol (Lösungsmittel)	96,15	87,41
<i>gesamt</i>	<i>110</i>	<i>100</i>

Reaktionsdaten zur Dispersionsherstellung:

Reaktionsmasse	110g – 500g
Reaktorvolumen	150ml – 1000ml
Rührer	Propeller
Drehzahl des Rührers	200 – 400 U/min

Zur Einstellung von Dispersionen mit anderen Polymergehalt (20, 30 Gew.%) wurde die Stammdispersion in einer Ultrafiltrationszelle auf das gewünschte Polymergehalt aufkonzentriert. Verwendet wurde dazu eine Polyamidmembran (BM200 oder BM500).



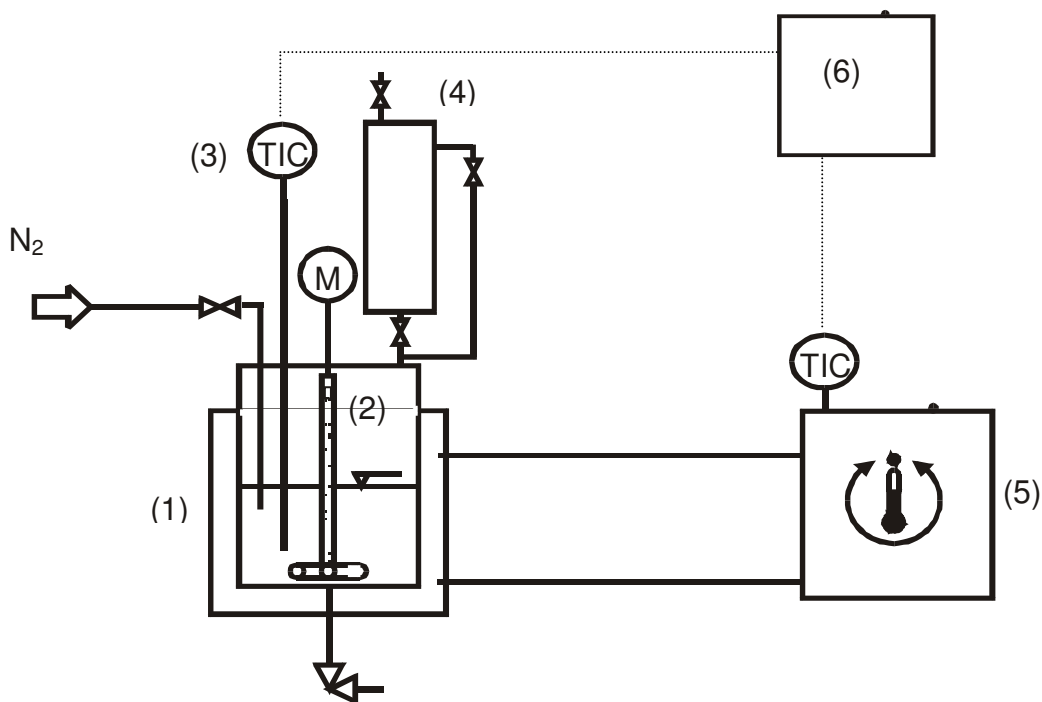


Abbildung 2-1: Aufbau des Reaktors zur Herstellung von Polyacrylsäure-Dispersion, 1) Reaktor 2) Rührer 3) Temperaturanzeige 4) Rückflusskühler 5) Thermostat 6) Schreiber

### 2.2.2 Herstellung von Polyacrylsäure/Palladium-Dispersionen

Palladiumacetat und Blockcopolymer werden zuerst in einem Standzylinder mit Schliff eingewogen. Dazu wird die Polyacrylsäure-Dispersion zugegeben und der Ansatz so lange gerührt, bis das Salz/ Blockcopolymer vollständig gelöst ist. Danach wird das Reaktionsgefäß evakuiert, um Sauerstoff aus der Atmosphäre zu entfernen und unter Schütteln aus der Flüssigkeit auszutreiben. Anschließend wird eine Stickstoffatmosphäre in das Gefäß gegeben. Diese Schritte (Evakuierung und Zugabe von Schutzgas) wird mindestens dreimal wiederholt. Die Reduktion des Palladiums erfolgt durch Zutropfen einer Reduktionsmittellösung ( $\text{NaBH}_4$  oder Superhydrid), die mit einer gasdichten Spritze durch ein Septum unter Rühren zugegeben wird. Der Ansatz färbt sich durch die Reduktion des Palladiums schwarz. Die Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion kann nach erfolgter Reduktion unter

Luftatmosphäre gesetzt und weiterverarbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden bei der Herstellung von Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion zwei Parameter variiert: Palladiumgehalt und Polymergehalt der Dispersion.

Der Palladiumgehalt in der Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion wird variiert, um den Einfluss auf die Gesamtreaktionszeit zu ermitteln. Dabei werden die Verhältnisse von Palladium/Blockcopolymer ( $m/m = 1/5$ ) und Palladium/Reduktionsmittel konstant gehalten und die gleiche Menge 5 ml 10 Gew. % Polyacrylsäure-Dispersion verwendet. Tabelle 2-2 gibt die Rezepturen für die Variation des Polymergehaltes an.

Tabelle 2-2: Rezepturen für die Variation des Polymergehaltes

	Membran 1	Membran 2	Membran 3
Palladium [mg] (Pd-Acetat [mg])	5 (10,63)	10 (21,25)	15 (31,88)
Blockcopolymer SE3010 [mg]	25	50	75
NaBH <sub>4</sub> , 0,5M Lösung [μl]	500	800	1200
Dispersion (10 Gew% PAA) [ml]	5	5	5

Das Polymergehalt in der Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion wird variiert, um die Permeabilität der Membran zu verändern und deren Einfluss zu ermitteln. Es werden konstante Volumina von 5 ml Dispersion eingesetzt, aber der Polyacrylsäure-Gewichtanteil der Dispersion zwischen 10, 20 und 30 Gew.% variiert. Dabei wurde dieselbe Prozedur für die Herstellung der Dispersionen eingesetzt. Tabelle 2-3 gibt die Rezepturen zur Variation des Polyacrylsäure-Gewichtanteil an.

Tabelle 2-3: Rezepturen zur Variation des Polyacrylsäure-Gewichtanteil

	Membran 1	Membran 2	Membran 3
Palladium [mg] (Pd-Acetat [mg])	5 (10,63)	10 (21,25)	15 (31,88)
Blockcopolymer SE3010 [mg]	25	50	75
NaBH <sub>4</sub> , 0,5M Lösung [μl]	500	800	1200
Dispersion (Gew% PAA) [ml]	5 (10 Gew.%)	5 (20 Gew.%)	5 (30 Gew.%)

## 2.3 Synthese der Membran

### 2.3.1 Synthese der Polyacrylsäure/Palladium-Membran

Durch interpartikuläre Vernetzung der Polyacrylsäureteilchen in der Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion wird ein dreidimensionales Netzwerk erzeugt. Die hergestellte Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion wird mit einem geeigneten Vernetzer (Hexandioldiglycidylether) versetzt. Die eingesetzte Menge des Vernetzers wird bezüglich der Stoffmenge der Acrylsäure in der Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion berechnet. Das Molverhältnis von Vernetzer zu Monomereinheiten im Polymer wurde von Mähr zwischen 20-50 Mol % variiert [110]. 40 Mol % wurden als optimales Molverhältnis ermittelt und bei allen Präparationen grundsätzlich eingehalten. Bei einer eingesetzten Menge von 5 ml 10 Gew% PAA-Dispersion (ca. 4,5 g Dispersion mit 0,45 g PAA,  $M_{\text{Acrylsäure}} = 72 \text{ g/mol}$ ) benötigt man 0,57 g Vernetzer (230 g/mol), um eine poröse, Membran herzustellen. Tabelle 2-4 gibt die Rezepturen für die Herstellung von Membranen aus Dispersionen mit verschiedenen Polymergehalten an.

Tabelle 2-4: Die Menge des Vernetzers und die Vernetzungszeit bei höherem Polymergehalt

	Membran 1	Membran 2	Membran 3
Dispersion [ml] ( Gew% PAA)	5 (10 Gew.%)	5 (20 Gew.%)	5 (30 Gew.%)
Hexandiol diglycidylether (Vernetzer) [mg]	0,6	1,2	1,8
Vernetzungszeit [h]	48	72	92

Nach gründlicher Vermischung des Vernetzers in der Dispersion wird das Gemisch in eine verschließbare Gießform aus Aluminium (Abbildung 2-2) gegeben. Anschließend wird bei einer Temperatur von 80 °C vernetzt. Die Vernetzungszeit der Membranen verlängert sich mit zunehmendem Polymergehalt der Dispersion, sodass man bei 10 Gew%, 20 Gew% und 30 Gew% eine entsprechende Vernetzungszeit von 48 h, 72 h und 92 h benötigt. Diese Werte sind Erfahrungswerte und führen zu stabilen Membranen. Um die Membranen mechanisch zu stabilisieren, wird in die Form ein Cellulose-Filterpapier als Unterlage eingespannt. Grau bis schwarz gefärbte Membranen von 65 mm Durchmesser und ca. 0,5- 1,5 mm Dicke werden durch die Vernetzung erhalten.

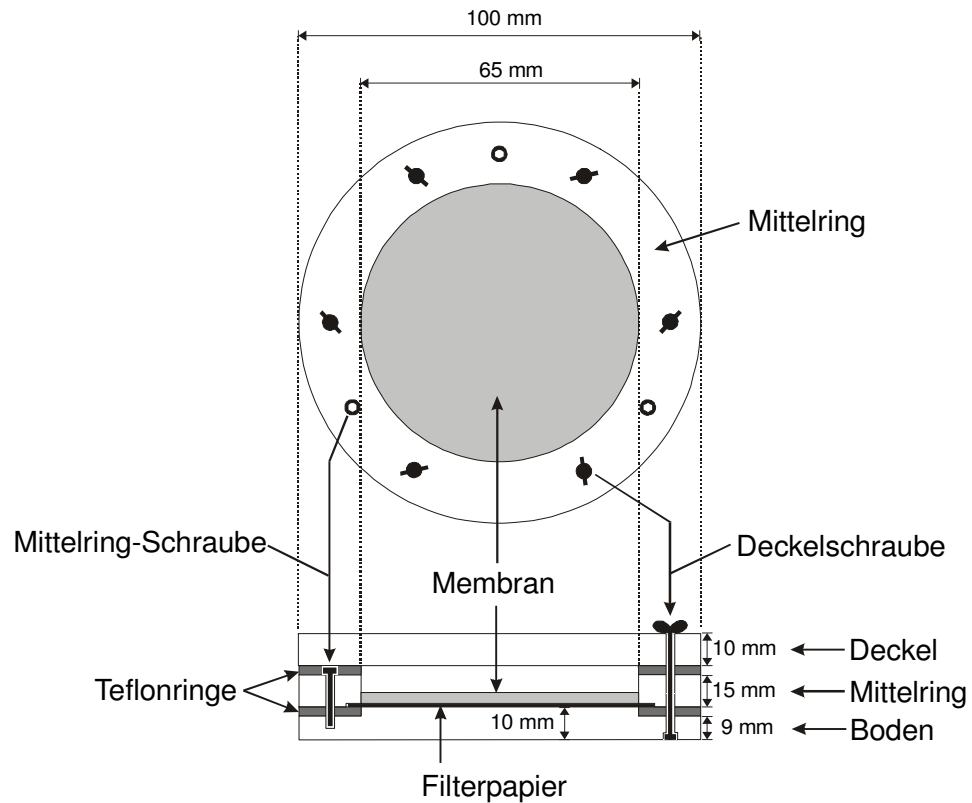


Abbildung 2-2: Gießform zur Membranherstellung von Oben- und Seitenansicht

### 2.3.2 Lösungsmittelaustausch

Das Lösungsmittel 1,2,4- Trimethylbenzol wird für die Herstellung der Polyacrylsäure-Dispersionen verwendet. Um die Membran zu charakterisieren, wird die Gefriertrocknung eingesetzt. Für die Gefriertrocknung ist aber dieses Lösungsmittel nicht geeignet, da es einen zu niedrigen Dampfdruck hat. Aus diesem Grund ist ein Lösungsmittelaustausch notwendig.

Das 1,2,4-Trimethylbenzol wird gegen Cyclohexan ausgetauscht. Das Filterpapier mit dem erhaltenen Polymer/Palladium-Gel wird in eine mit ca. 200 ml Cyclohexan gefüllte Petrischale auf einem Schüttler eingelegt. Dieser Austauschvorgang des Lösungsmittels wird innerhalb von zwei Tagen viermal wiederholt.

Für die katalytischen Untersuchungen der Membrane wird stattdessen 1,2,4-Trimethylbenzol gegen n-Heptan ausgetauscht. Die gleiche Prozedur, wie oben beschrieben, wird bei dem Austauschvorgang mit n-Heptan durchgeführt, da n-Heptan als Lösungsmittel für die Hydrierung von Cyclooctadien im Membranreaktor dient.

### 2.3.3 Gefriertrocknung

Die Verdampfung des Lösungsmittels bei einfachem Trocken der Membran an Luft führt zur starken Schrumpfung der Membran. Um dieses Problem zu beheben, wird die Gefriertrocknung als Trocknungsmethode für die Polymer/Palladium-Gele eingesetzt. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass das erhaltene Polymer/Palladium-Gel auf Filterpapier ohne Schrumpfung und unter Erhaltung seiner porösen Struktur getrocknet werden kann. Es wird eine Anlage der Firma Christ verwendet. Die Membran wird zuerst in der Kammer der Gefriertrocknungsanlage 6h lang bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gefroren. Anschließend wird das Lösungsmittel der Membran im Vakuum entzogen. Das Vakuum wird 12h angelegt. Zu Anfang beträgt der Druck 1,81 mbar, am Ende der Gefriertrocknung 0,07 mbar. Nach Öffnen der Gefriertrocknungsanlage wird eine trockene und stabile Membran erhalten. Abbildung 2-3 zeigt eine schematische Darstellung der Membransynthese.

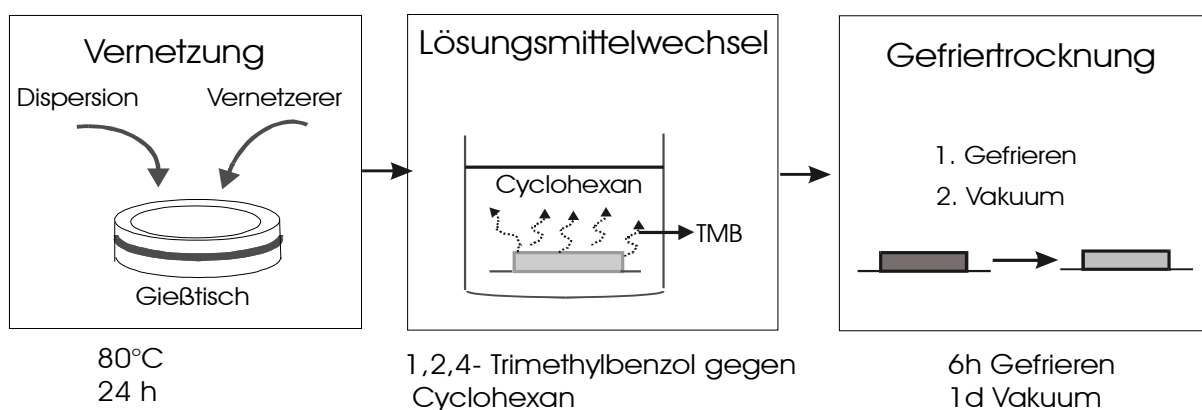


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Membransynthese

## **2.4 Charakterisierungsmethoden**

### **2.4.1 Lichtstreuung**

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wird die Teilchengröße der hergestellten Polyacrylsäure-Dispersionen ermittelt. Die Lichtstreuanlage 4600 der Firma Malvern besteht aus einem Laser und einer Küvette mit der zu untersuchenden Probe. Der Laser ist ein Argon-Ionen-Laser (Wellenlänge 488 nm) der Firma Polytec mit einem kohärenten, polarisierten Licht. Die Proben werden bei den Versuchen mit unterschiedlichen Mengen an 1,2,4-Trimethylbenzol verdünnt. Durch die mehrfache Verdünnung der Proben wird vermieden, dass Wechselwirkung der Partikel die Bestimmung der Größe verfälschen. Die Messungen werden bei einer Temperatur von 30 °C und mit einem Winkel von 90 °C durchgeführt. Um eine eventuelle Fehlmessung durch vorhandene Staubteilchen zu erkennen zu können, wird jeder Probe mehrmals vermessen. Mit Hilfe einer kommerziellen Software der Firma Malvern wurde die Auswertung der Teilchengröße durchgeführt.

### **2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wird die Struktur der Membranen untersucht. Nach der Gefriertrocknung der Membran werden kleine Stücke der Membran mit Gold bzw. Kohlenstoff bedampft. Die Aufnahmen werden durch das Zentrallabor für Elektronenmikroskopie an der TU-Berlin mit einem Hitachi S-2700 Elektronmikroskop angefertigt.

### 2.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wird die Feinstruktur der Membranen untersucht. Besonders bei der Untersuchung der Größe und Verteilung des eingelagerten Palladiums in/auf den Polymerpartikeln und in der Membran kommt die Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz.

Die hergestellte Polymer-Palladium-Dispersionen werden, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, mit Toluol stark verdünnt. Die hochverdünnte Lösung wird auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz getropft, das Lösemittel an der Luft verdampft. Anschließend wird die Probe in das Gerät eingeschleust und untersucht.

Die Membranen werden für die TEM-Untersuchungen gefriergetrocknet, anschließend mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit einem Mörser zerkleinert. Die feinen Bruchstücke werden in Toluol suspendiert und auf einen TEM-Probenträger aufgebracht, das Lösemittel an der Luft verdunstet.



## 2.5 Aufbau der Laborreaktoren

### 2.5.1 Sättigungsbehälter

Die Apparatur für die Sättigung des n-Heptans mit Wasserstoffs besteht aus einem 120 ml Stahlrührkessel mit Begasungsrührer und Kühlmantel, Wasserstoffreservoir, Druckmessumformer, Thermostat und Temperaturmessung. Den Aufbau zeigt Abbildung 2-4.

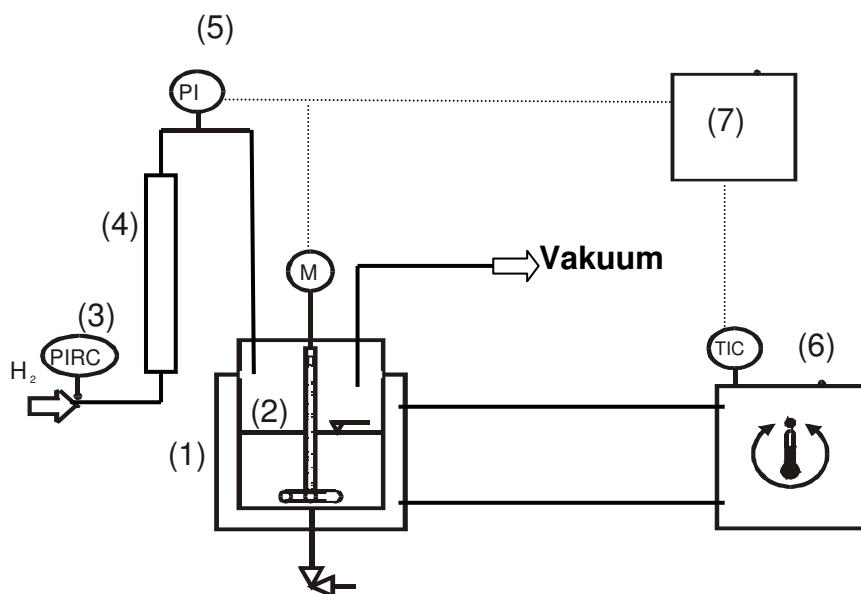


Abbildung 2-4: Experimenteller Aufbau des Sättigungsreaktors, 1) Reaktor 2) Begasungsrührer 3) Druckregler 4) Wasserstoffreservoir 5) Druckanzeige 6) Thermostat 7) Messdatenerfassung

Die Rührerdrehzahl des Begasungsrührers kann elektronisch eingestellt und digital angezeigt werden. Bei Mehrphasenreaktionen in Rührkesseln kommt der Rührerdrehzahl eine besondere Bedeutung zu, da durch sie die Stärke der Phasenvermischung bestimmt wird. Mit der Stärke der Vermischung steigen die für den Stofftransport über die Phasengrenze zur Verfügung stehende Grenzfläche und der Stoffübergangskoeffizient an. Zu diesem Zweck wurden Messungen bei Rührerdrehzahl von 1000 1/min durchgeführt.

Die Umrechnung des Drucks im System auf die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff im n-Heptan erfolgt mittels einer Löslichkeitstabelle (siehe Anhang), in der die Löslichkeit von Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drücken angegeben ist [111]. Die Wasserstoffkonzentration in n-Heptan kann mit dem Henryschen Gesetz beschrieben werden.

$$x_{H_2} H_{H_2}^+ = y_{H_2} P = P_{H_2} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Hierbei ist  $H_{H_2}^+$  der Henry-Koeffizient in der Einheit des Drucks, sowie die Molenbrüche der Gas- und Flüssigphase  $y_{H_2}$ ,  $x_{H_2}$ . Für ein ideales, zweiphasiges System besteht dann ein Linearzusammenhang zwischen dem Gleichgewichtspartialdruck  $P_{H_2}^{gl}$  und der Flüssigphasensättigungskonzentration  $C_{H_2}^+$  an der Phasengrenze:

$$C_{H_2}^+ = H_{H_2} P_{H_2}^{gl} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Der Löslichkeits-Koeffizienten  $H_{H_2}$  hat hier die Dimension  $[\text{mol g}^{-1} \text{ bar}^{-1}]$  und kann als Maß für die Löslichkeit des Wasserstoffs verstanden werden. Abbildung 2-5 zeigt, dass eine Berechnung der Wasserstoff-Gleichgewichtskonzentration ist.

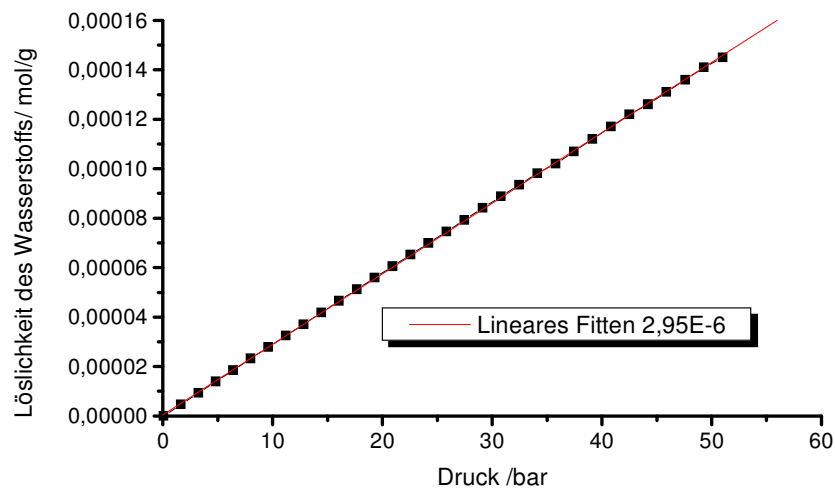


Abbildung 2-5: Zusammenhang zwischen Löslichkeit des Wasserstoffs und der Druck im System mit n-Heptan,  $T = 70^{\circ}\text{C}$

Um zu prüfen, wie schnell der Begasungsrührer die Flüssigkeit mit Wasserstoff sättigt, wurde der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten bestimmt. Im Rahmen dieses Versuches wird der  $k_{La}$ -Wert für Wasserstoff / n-Heptan in dem eingesetzten Rührerkessel ermittelt. In dem 120 ml Stahlrührkessel mit Begasungsrührer (1000 1/min) werden 70 ml n-Heptan vorgelegt (Abbildung 2-4). Unter Rühren wird Vakuum im System angelegt. Nach Ausschalten des Rührers wird der Gasraum mit Wasserstoff auf 8 bar befüllt. Dann wird der Rührer wieder eingeschaltet. Während des ganzen Versuchsablaufs wird der Druck durch die Messdatenerfassung *Labview VI* aufgezeichnet. In der Abbildung 2-6 wird das Druck-Zeitdiagramm einer Messung gezeigt.

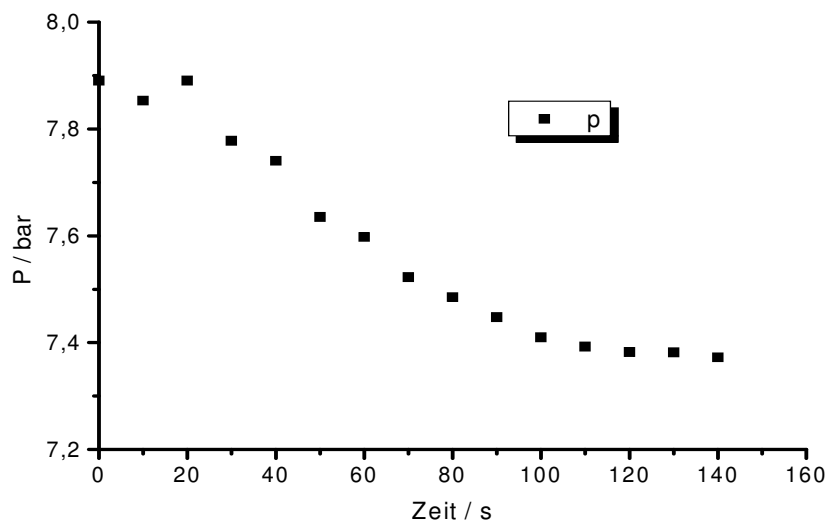


Abbildung 2-6: Druck-Zeitdiagramm im System mit 70 ml/min n-Heptan

Nach dem Einschalten des Begasungsrührers gilt für den Wasserstoff die Bilanzgleichung

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_l a (C_{H_2}^+ - C_{H_2}) \quad \text{Gl. 2-3}$$

Darin ist  $C_{H_2}^+$  die Sättigungskonzentration des Wasserstoffs in der Flüssigphase. Nach Umstellen der Gleichung kann der  $k_l a$ -Wert durch lineare Regression der Geradengleichung bestimmt werden (Abbildung 2-7). Aus der Steigung der Regressionsgeraden (s. Anhang 6-6) ergibt sich ein Stoffübergangskoeffizient von  $k_l a = 0,034 \text{ s}^{-1}$ .

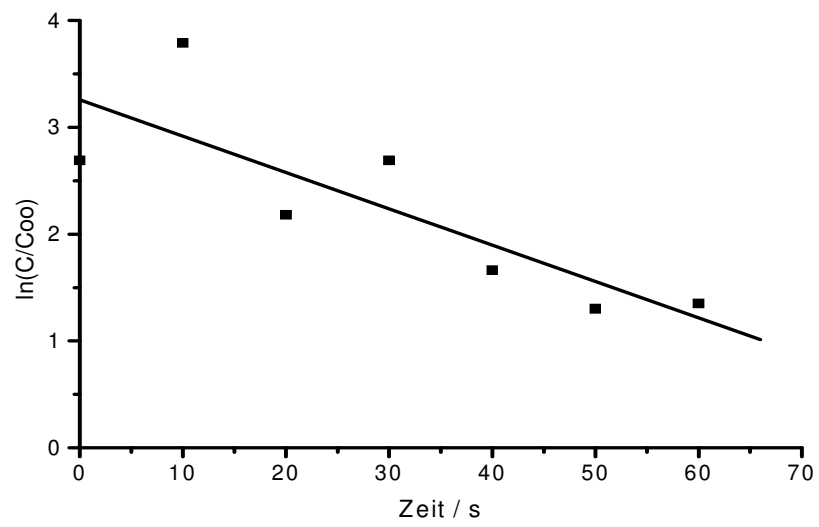


Abbildung 2-7: Lineare Regression zur Bestimmung des  $k_a$ -wertes

### 2.5.2 Membranreaktor

Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Membranen werden in einem Membranreaktor bestehend aus dem oben beschriebenen Rührkessel und einer Membranzelle untersucht, die über die Pumpe in einem Kreislauf an den Rührkessel angeschlossen ist. Der Rührkessel dient in diesem Aufbau als Sättiger für die flüssige Phase (Abbildung 2-8).

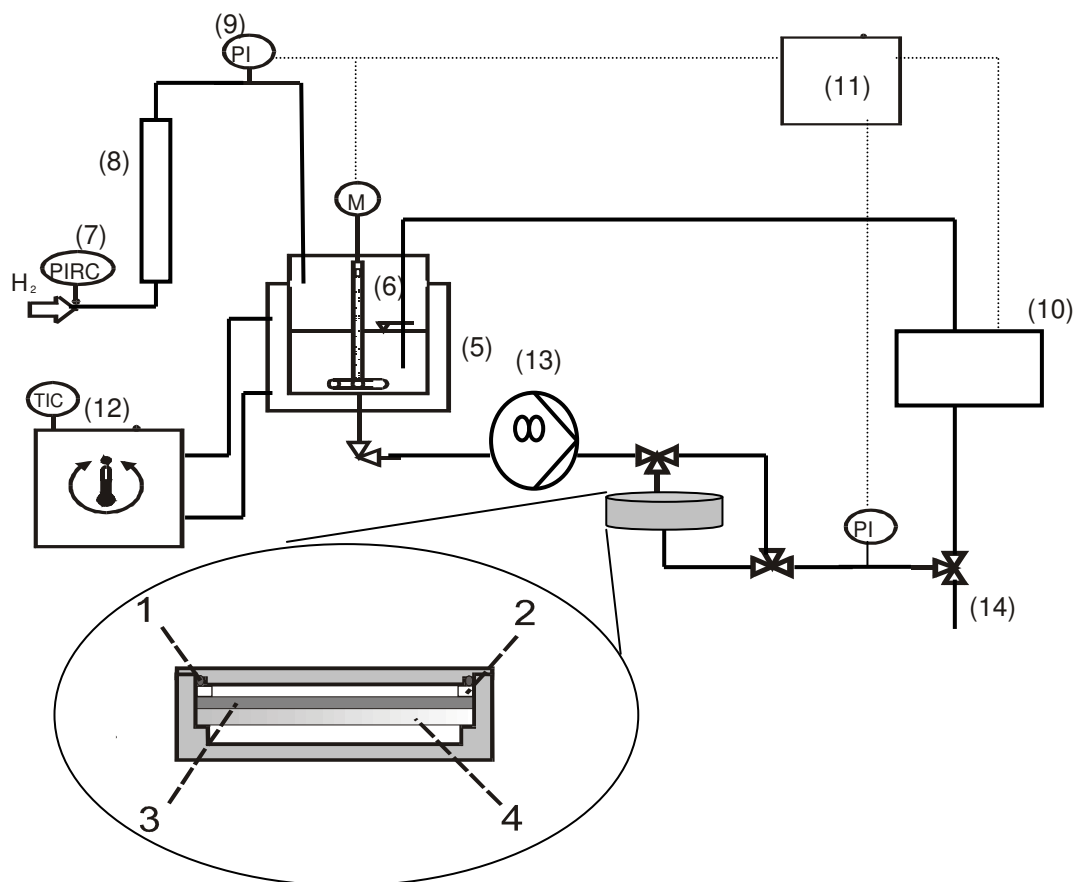


Abbildung 2-8: Fließbild des Flüssigphasen-Membranreaktor, 1-Gummidichtung, 2-Teflondichtung, 3-Membran, 4-Sinterplatte, 5- Stahleaktor, 6-Begasungsrührer, 7- Druckregler, 8-Wasserstoffreservoir, 9-Druckanzeige, 10-IR-Zelle, 11-Messdatenerfassung, 12-Thermostat, 13-Hochdruckzahnradpumpe, 14-Entnahmestelle

Der Druck an der Membran wurde mit einem Druckmessumformer (WIKA, 0...60 bar) ermittelt und durch die Software *Labview VI* (National Instruments) aufgezeichnet. Der Fluss lässt sich vor der Reaktion über eine Hochdruck-Zahnradpumpe (Ismatec Serie 180, GA-T23. PFS. B.CH20) einstellen. Die Temperierung der Anlage erfolgt mittels einer außen amliegenden KuhlSchlange, die an einen Thermostat angeschlossen ist. Die Membran wird vor jedem Versuch mit n-Heptan (50 ml) gespült. Dadurch sind die Membranzelle und die Zuleitungen bereits zu Beginn des Versuchs mit n-Heptan gefüllt. Unter Rühren werden 20 ml Cyclooctadien mit einer Spritze in den Begasungsbehälter zugefügt. Der Reaktor wird als Kreislaufreaktor betrieben (Abbildung 2-8). Deshalb wird mit einem geringeren Volumen von 70 ml gearbeitet. Die Anlage wird zunächst auf Bypass geschaltet. Das System wird dann mit Wasserstoff von 40 bar begast, sodass n-Heptan und Cyclooctadien gemäß des Gleichgewichtsdruckes gesättigt werden. Nach einiger Zeit wird die Anlage auf die Membran umgeschaltet. Die Reaktion findet an den aktiven Zentren des Katalysators, der in die Membran eingebettet ist, statt. Die Membran ist auf eine Edelstahl-Sinterplatte in einer Flachzelle mit einem Innendurchmesser von 65 mm aufgelegt, darauf ein Teflonring mit 65 mm Außen- und 55 mm Innendurchmesser. Der Radius der unbedeckten Membranfläche beträgt 55 mm, was eine Membranfläche von  $23,7 \text{ cm}^2$  ergibt (Abbildung 2-9).

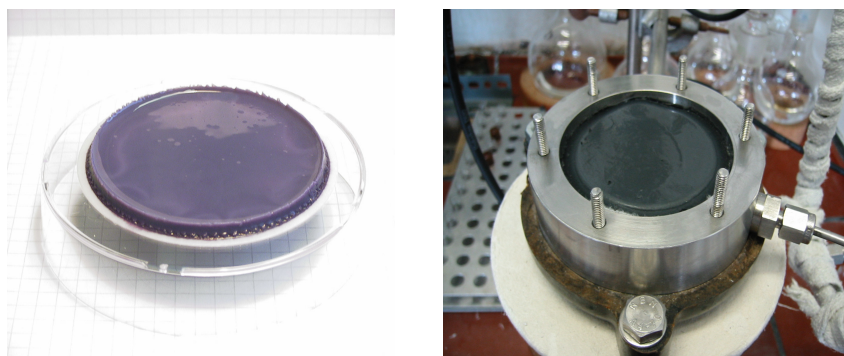


Abbildung 2-9: Polyacrylsäure-Membran und Membran-Messzelle

Um eine gute Abdichtung der Membranzelle zu gewährleisten, wird ein Dichtungsring aus Gummi zwischen dem verschraubten Deckel und dem Teflonring eingebaut. Mit einer Zahnradpumpe wird das Reaktionsgemisch in die Messschleife eines FT-IR-Spectrometers (ATR-Einheit Golden-Gate, der Firma Bruker) befördert. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgt mit Hilfe einer kommerziellen Software (OPUS/Chrom) der Firma Bruker Optik. Bei niedrigen Konzentrationen können durch die Überlagerung der Signale keine genaueren Auswertungen vorgenommen werden. Deshalb wird diese durch GC-Analyse ergänzt bzw. ersetzt.

#### **2.5.2.1 Ablauf einer Standardmessung**

Zur Vorbereitung einer Messung wird der Reaktor mindestens fünfmal mit 10 ml n-Heptan gespült, so dass die im Reaktor vorhandenen Produkte vollständig entfernt werden. Dann wird die Membran in die Flachzelle eingelegt, die vorher mit 2 ml n-Heptan gefüllt wurde. Zwischen Membranzelle und Deckel wird mit einem O-Ring gedichtet. 48 ml n-Heptan und 20 ml Cyclooctadien werden in eine Spitze mit Kanüle in den Reaktor gespritzt. Wenn alle flüssigen Komponenten im Reaktor sind, wird der Rührer (Drehzahl ca.  $1000 \text{ min}^{-1}$ ) und die Zahnradpumpe mit Volumenstrom (14, bis 40 ml/min) eingeschaltet. Die Mischung wird anschließend mindestens 15 Minuten gerührt und im Kreislauf gefahren. Während dieser Rührphase wird der Reaktormantel und damit die Reaktionsmischung auf die Reaktionstemperatur ( $70^\circ\text{C}$ ) temperiert. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Anlage zunächst auf Bypass geschaltet. Dann wird das System mit Wasserstoff von 40 bar befüllt. Nach kurzer Zeit wird die Flüssigphase gesättigt. Anschließend wird die Anlage auf die Membran umgeschaltet und damit der Zeitpunkt  $t = 0$  für den Start der Reaktion festgelegt. Die Reaktion wird über den zeitlichen Verlauf der zum Wasserstoffverbrauch proportionalen Druckabnahme und über eine Entnahme einer Probe der Reaktionsmischung beobachtet. Die entnommene Probe wird mit Hilfe einer GC analysiert.



### 2.5.2.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie wurde hauptsächlich genutzt, um nach Ablauf der Reaktion in den Gemischen den Umsatz und die Selektivität der Reaktion festzustellen. Vom Reaktionsgemisch wurden ca. 0,5 ml in Zeitabständen von 10 Minuten entnommen und mit 1 ml n-Heptan gemischt. Die Proben wurden ohne weitere Bearbeitung in der Gaschromatographie eingesetzt. Probenvolumen für die Analyse war 1  $\mu$ l. Die Proben wurden manuell mit Hilfe einer Hamilton-Mikroliterappritze in den Injektor gespritzt. Für die Analyse der Reaktionsmischung wurde eine Säule des Typ RTX 5 MS der Firma Restek mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm, einer Länge von 30 m und einer Schichtdicke von 0,25  $\mu$ m verwendet. Die GC-Säule wurde mit konstanter Ofentemperatur von 60 °C gefahren, die zur besten Trennung, d. h. zu den größten Abständen der Retentionszeiten führte. Der Injektor wurde auf 200°C, der Detektor auf 250 °C temperiert. Die Flamme im FI-Detektor wurde mit Wasserstoff und Druckluft gespeist, Trägergas in der Säule war Stickstoff. Die Signale des Detektors wurden über einen Verstärker direkt an einem Computer übergeben, der das Chromatogramm speicherte und automatisch mit einer vorher festgelegten Methode integrierte. Ein typisches Gaschromatogramm eines Produktgemisches ist in Abbildung 2-10 gezeigt.

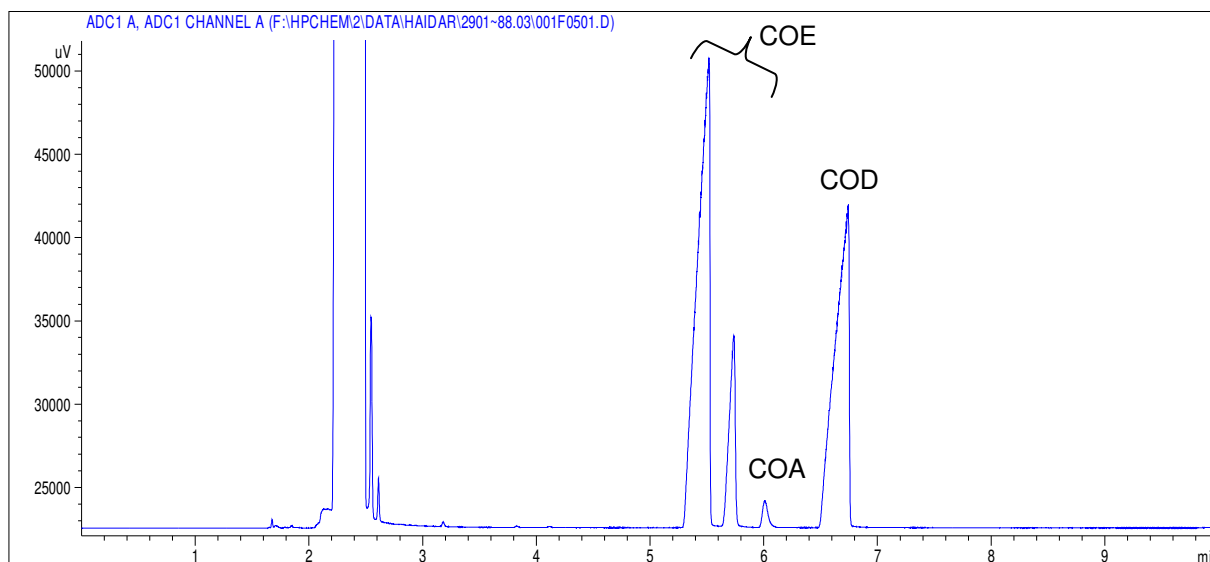


Abbildung 2-10: Gaschromatogramm eines Produktgemisches COD ( $t_R = 6,73$  min), COE ( $t_R = 5,51-5,73$  min), COA ( $t_R = 6,01$  min)

Zur Auswertung der Peakflächenverhältnisse aus einer Messung wurde eine Kalibrierung durchgeführt. In der Abbildung 2-11 wird der Zusammenhang zwischen Fläche- und Massen-Prozenten des Reaktionsgemisches gezeigt:

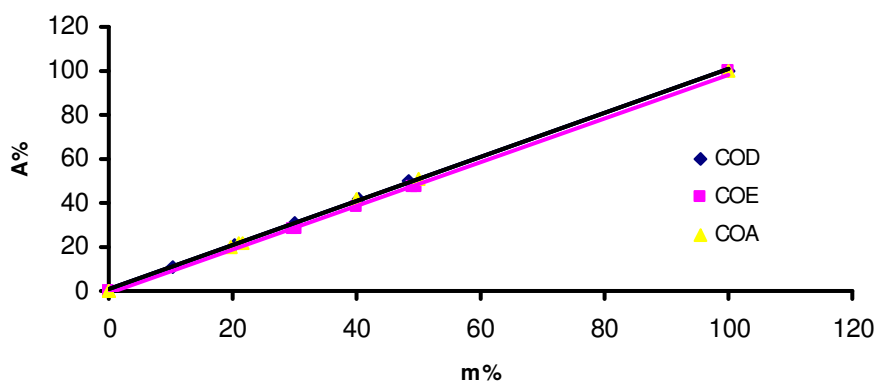


Abbildung 2-11: Kalibrierkurven für die GC-Messungen

### 2.5.2.3 Umsatz und Selektivität

Der Umsatz und die Selektivität der Reaktion können aus den Prozentanteil von cis,cis-1,5-Cyclooctadien COD, Cycloocten COE und Cyclooctan COA nach Gl. 2-4 und Gl. 2-5 bestimmt werden.

$$Umsatz(\%) = \frac{100 - COD(\%)}{100} \cdot 100 \quad \text{Gl. 2-4}$$

$$Selektivität(\%) = \frac{COE(\%)}{100 - COD(\%)} \cdot 100 \quad \text{Gl. 2-5}$$

Unter dem Umsatz versteht man das Verhältnis der im Reaktor umgesetzten Menge eines Reaktionspartners, bezogen auf die zugeführte Menge dieser Komponente. Die Selektivität ist definiert als Prozentanteil des gewünschten Zwischenproduktes COE an der Summe aller Produkte. Aus den Verhältnissen der Peakflächen des Eduktes und der Produkte ergaben sich dann der Umsatz und die Selektivität. In der Tabelle 2-5 sind Umsatz und Selektivität einer Beispielmessung tabelliert.

Tabelle 2-5: Umsatz und Selektivität einer Messung berechnet aus den Verhältnissen der Peakflächen des Eduktes und der Produkte

t /min	A <sub>COD</sub> %	A <sub>COE</sub> %	A <sub>COA</sub> %	C <sub>COD</sub> mol/l	C <sub>COE</sub> mol/l	C <sub>COA</sub> mol/l	X %	Sel. %
0	100,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	100,0
10	86,4	13,6	0,0	2,0	0,3	0,0	13,6	99,9
20	46,9	50,2	3,0	1,1	1,2	0,1	53,1	94,4
30	21,2	73,1	5,7	0,5	1,7	0,1	78,9	92,8
40	13,9	79,0	7,1	0,3	1,8	0,2	86,1	91,7
50	8,9	82,4	8,7	0,2	1,9	0,2	91,1	90,4
60	6,3	83,9	9,8	0,1	2,0	0,2	93,7	89,5
70	4,2	84,7	11,0	0,1	2,0	0,3	95,8	88,5
80	3,0	84,8	12,2	0,1	2,0	0,3	97,0	87,4
90	2,4	84,7	12,9	0,1	2,0	0,3	97,6	86,8
100	2,1	84,8	13,1	0,0	2,0	0,3	97,9	86,6
110	0,0	85,8	14,2	0,0	2,0	0,3	100,0	85,8

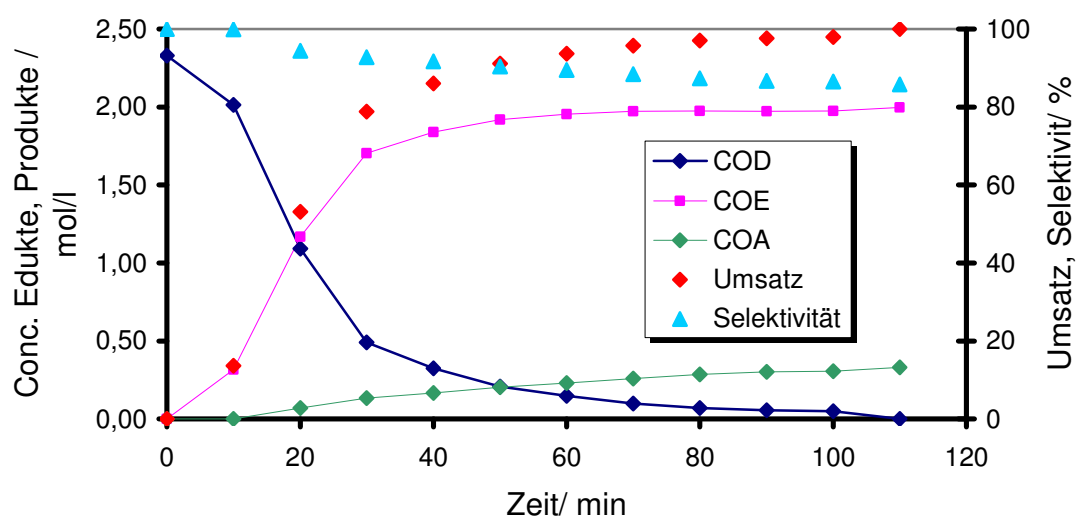


Abbildung 2-12: Konzentration- und Umsatz/Selektivitäts-Zeit Kurven aus der Tabelle 2-5

### 2.5.3 Festbettreaktor

Um die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Membranen mit kommerziellen Katalysatoren zu vergleichen, wird ein Festbettreaktor verwendet, der anstelle der Membranzelle in die Umlaufschleife geschaltet wird. Dieser Festbettreaktor ist in Abbildung 2-13 skizziert.

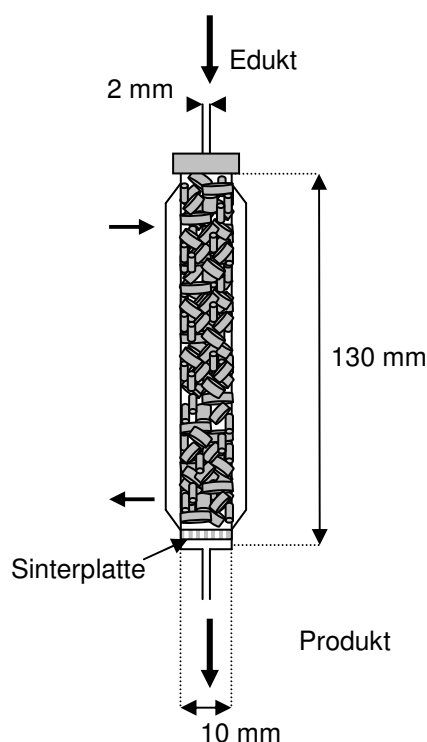


Abbildung 2-13: Festbett-Reaktor

Der Reaktor ist aus Stahl gefertigt, wobei die Temperierung ebenfalls mit einer außen umwickelten Kühlschlange vorgenommen wird. Der Innendurchmesser beträgt 10 mm und die Schütthöhe des Katalysators ca. 10-12 cm. Die kommerziellen Katalysatoren, die für die Hydrierungen verwendet wurden, sind Palladium (0,5wt.%) auf Aktivkohle und Palladium (0,5wt.%) auf Aluminiumoxid.

## Kapitel III

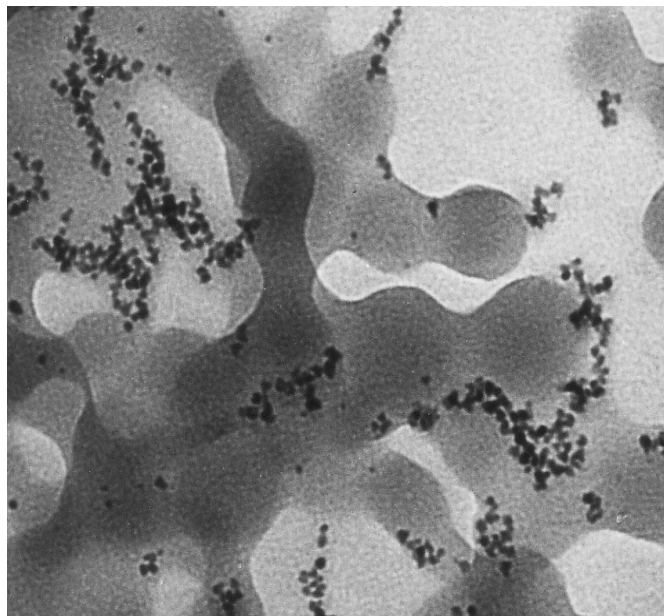
### Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Palladium-Nanopartikeln

Poröse Polymer-Palladium-Membranen können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Das Ziel ist die Synthese einer porösen Membran mit möglichst fein verteiltem Metall [109]. Mit Hilfe Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können die Größe der Palladiumpartikel und ihrer Verteilung in der Polymer-Dispersion bzw. -Membran ermittelt werden. Eine Literaturstudie zur Synthese von Palladium-Nanopartikeln in organischem Lösungsmittel zeigt [112, 113, 114, 115], dass bei der Synthese der Palladium-Nanopartikeln folgende Faktoren zu berücksichtigen sind:

- Stabilität der Palladiumpartikel, d. h. die Partikel zeigen keine Agglomeration.
- Hohe katalytische Aktivität, d. h. ihre Teilchengröße sollte möglichst klein sein ( $< 20$  nm) und eine große spezifische Oberfläche für die katalytische Reaktion bereitstellen.
- Die Immobilisierung in die Membran sollte möglichst einfach sein.

In der Arbeit von Beyer wurden zwei verschiedene Synthesewege entwickelt, um Membranen aus PAA- und Palladiumpartikeln zu erhalten [109]. Beim ersten Syntheseweg werden Palladiumpartikel zunächst getrennt von Polyacrylsäure-Partikeln in Toluol hergestellt. Anschließend werden die Palladiumpartikeln nach Trocknung in einer PAA-Dispersion resuspendiert [116, 117]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass größere Agglomerate der Palladiumpartikeln bei einigen Präparationen entstehen. Das führt zur ungleichmäßigen Verteilung der Metallpartikel in der Membran. Dennoch ist es möglich, mit dieser Methode katalytisch aktive Membranen herzustellen, allerdings mit relativ geringer Aktivität. In Abbildung 3-1 ist eine PAA-Dispersion mit resuspendierten Palladiumpartikeln dargestellt.

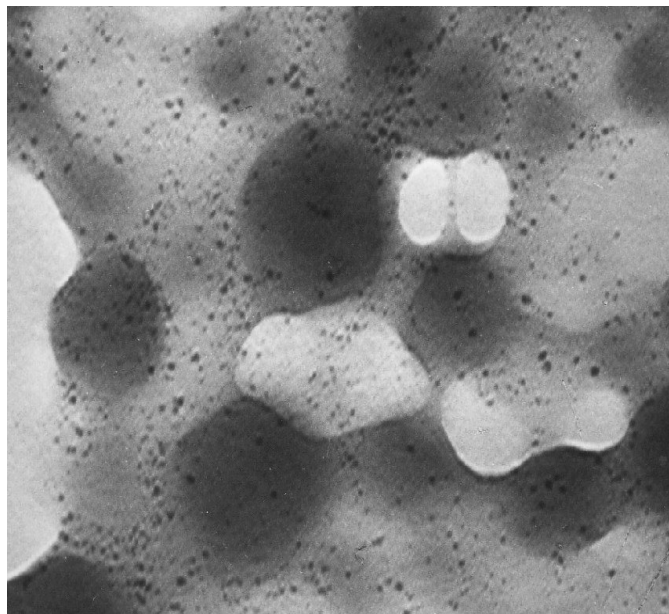


— 15 nm

Abbildung 3-1: TEM-Aufnahme; Palladiumpartikel, nach Fällung in PAA-Dispersion suspendiert [109]

Beim Syntheseweg werden Palladiumpartikel in der Polyacrylsäure-Dispersion hergestellt. Beispiele für die Herstellung von Pd-Nanopartikeln in Gegenwart einer Polymerdispersion sind auch in der Literatur zu finden [86]. Diese Synthese hat den Vorteil, dass in einem Schritt Palladiumpartikel in der PAA-Dispersion hergestellt werden. Sie müssen nicht getrennt hergestellt, aufgearbeitet und in einer geeigneten

Form in die Polymerdispersion eingebracht werden. Auf diese Weise kann der Verlust von Metall auf dem Herstellungsweg vermieden werden. Die allgemeine Vorgehensweise ist, Metallsalz (Palladiumacetat) in einer PAA-Dispersion zu lösen und auf geeignete Weise zu reduzieren. Variiert werden können der Palladiumgehalt bzw. der Polymergehalt der Dispersion, das Reduktionsmittel und das Blockcopolymer zur Stabilisierung der Palladium-Nanopartikel. In Abschnitt 2.2.2 wurde bereits die Herstellung von Palladiumpartikel in einer Dispersion im Details beschrieben. Abbildung 3-2 zeigt TEM-Aufnahme einer PAA-Dispersion mit darin hergestellten Pd-Nanopartikeln. Die Pd-Partikel sind gleichmäßig über die Polymerpartikel verteilt und liegen nicht agglomeriert vor (wie in Abbildung 3-1). Es ist auch zu erkennen, dass die Größe der Pd-Partikel ca. 2,0-4,5 nm beträgt. Wegen der genannten Vorteile, wurde nur dieser Syntheseroute im Rahmen dieser Arbeit benutzt.



— 15 nm

Abbildung 3-2: TEM-Aufnahme;  
Palladiumpartikel in einer Polyacrylsäure-  
Dispersion (10 Gew.-%)

### 3.2 Charakterisierung der Membranen

Die untersuchten Membranen werden aus 10 Gew.-% PAA-Dispersionen in der beschriebenen Gießform (Abschnitt 3.2.1) hergestellt. Durch Lichtstreuung wurde die verwendete Dispersion vermessen, um eine Aussage über die Größe der Polymerpartikel zu bekommen. In Tabelle 3-1 sind die Größen der untersuchten Partikel zusammengestellt.

Tabelle 3-1: mittlere Partikeldurchmesser einiger PAA-Dispersionen

Dispersion (10 Gew.-% PAA)	mittlerer Partikeldurchmesser [nm]
D-1	80
D-2	81
D-3	81
D-4	82

Die Messungen zeigten, dass die Partikelgröße der Dispersion reproduzierbar ist. Die Größe der Partikel beträgt 81 nm. Purnama [118] zeigte, dass die Partikelgröße stark von der Konzentration (Gew.-%) des Acrylsäuremonomers in der Lösung bei der Fällungspolymerisation abhängt. Um die Reproduzierbarkeit der Partikelgröße der Dispersion zu erhalten, wird die Rezeptur für die Herstellung von Dispersion streng beibehalten. Der Durchmesser der Polyacrylsäurepartikel wiederum beeinflusst die Permeabilität der erhaltenen Membranen[110]. Aus diesem Grund wurde keine Änderung bei der Herstellung der 10 Gew.-% Dispersionen (Stammdispersionen) zugelassen. Zur Herstellung dichter Membranen wurden Dispersionen mit höherem Gewichtanteil (20%, 30%) eingesetzt, die durch Aufkonzentrierung (Ultrafiltrationszelle) der 10 Gew.-% Stammdispersion erhalten werden konnten.



Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Struktur der polymeren Matrix der Reaktivmembranen untersucht. Besonders bei der Erklärung der Struktur unterschiedlich dichter Membranen, die aus Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Massenanteilen an Polyacrylsäure in der vernetzten Dispersion hergestellt wurden, kommt diese Methode zum Einsatz. Anhand der folgenden Abbildungen (3-3, 3-4, 3-5) können die Feinstrukturen von Membranen mit verschiedenem Polymergehalt verglichen werden.

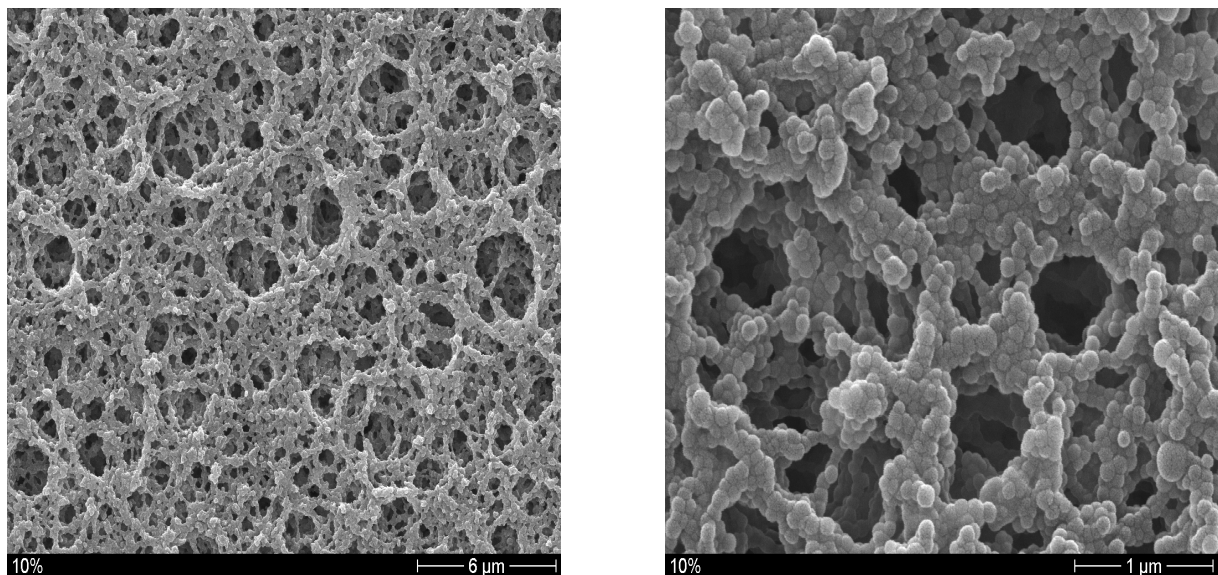


Abbildung 3-3: Membran aus einer 10 Gew.-% Polyacrylsäure-Dispersion mit 10 mg Pd in zwei verschiedenen Vergrößerungen

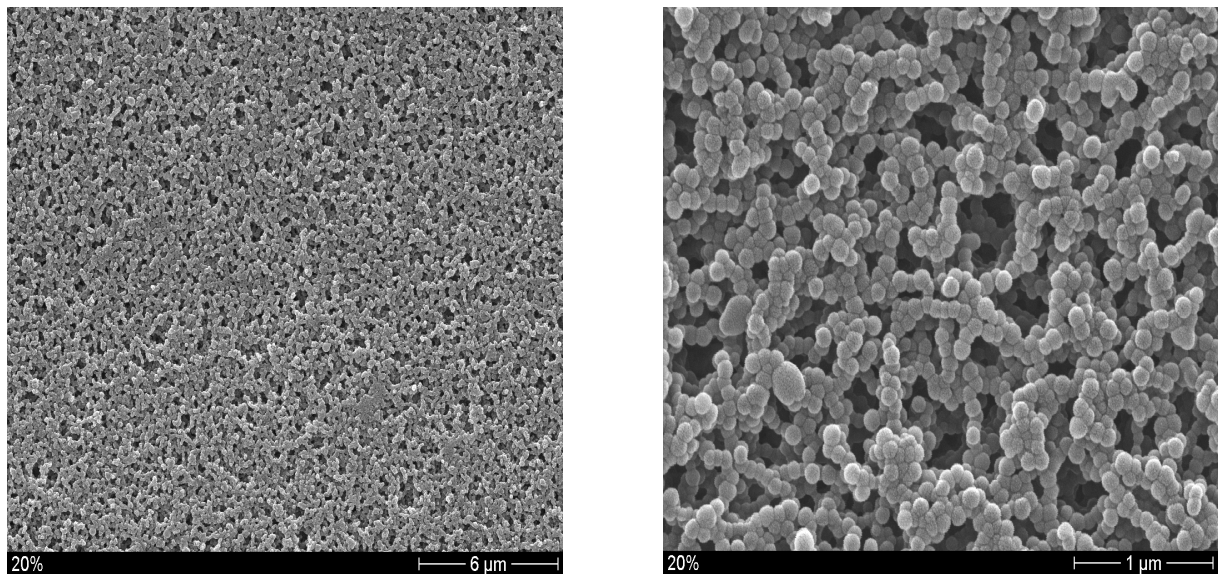


Abbildung 3-4: Membran aus einer 20 Gew.-% Polyacrylsäure-Dispersion 10 mg Pd in zwei verschiedenen Vergrößerungen

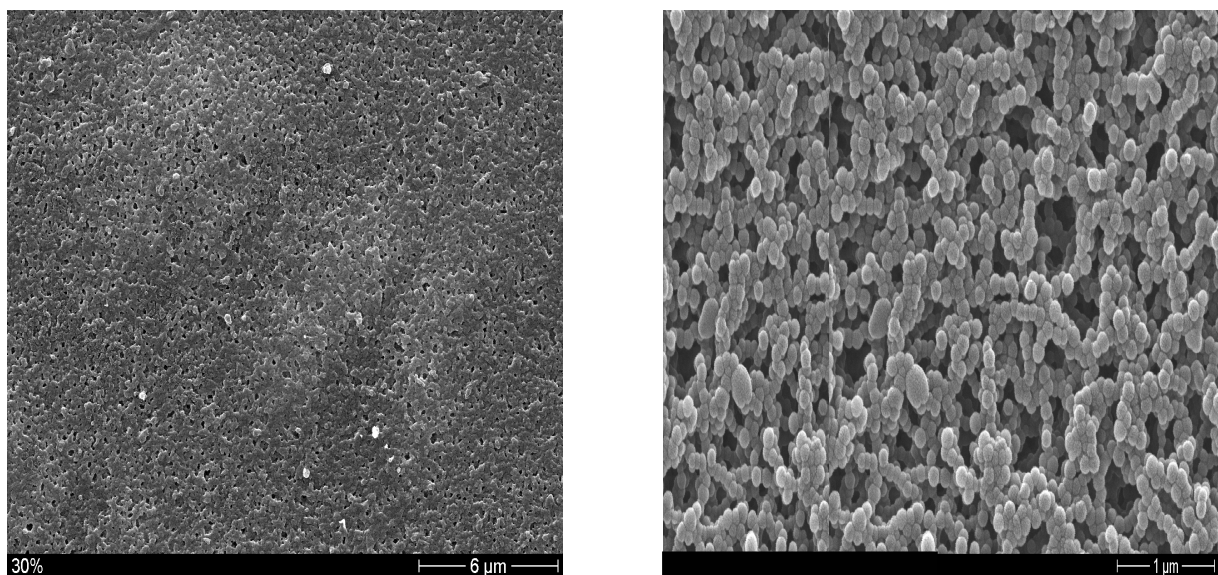


Abbildung 3-5: Membran aus einer 30 Gew.-% Polyacrylsäure-Dispersion 10 mg Pd in zwei verschiedenen Vergrößerungen

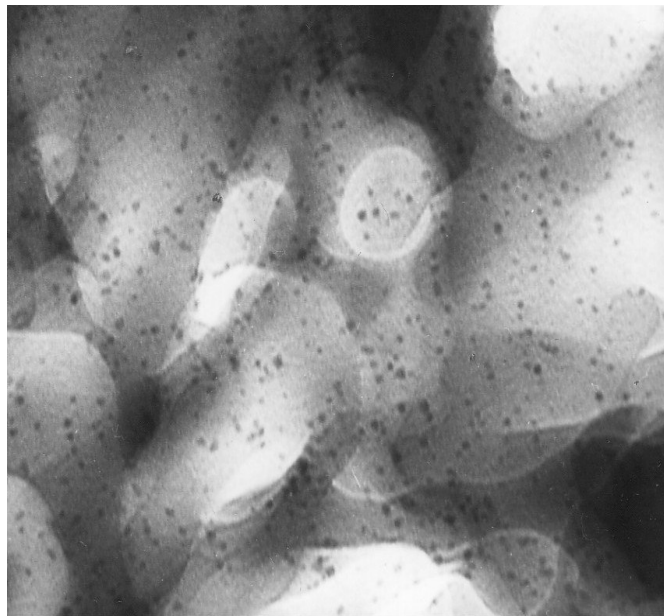
Aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 3-3 bis Abbildung 3-5) erkennt man, dass die Struktur der Membranen aus sphärischen, vernetzten Einzelpartikeln aufgebaut ist. Die Struktur der Membranen wird mit steigendem Polymergehalt in der vernetzten Dispersion erwartungsgemäß immer dichter. Dieser Zusammenhang wurde bereits an Membranen ohne eingelagertes Palladium dargestellt [110]. In den REM-Aufnahmen kann ebenfalls festgestellt werden, dass die Membranen eine relativ breite Porengrößenverteilung besitzen. Die mittlere Porenradien für Membranen, die aus Dispersionen mit verschiedenem PAA-Gehalt hergestellt wurden, hat Mähr mit Hilfe von Quecksilberporosimetrie-Messungen ermittelt. Tabelle 3-2 gibt die mittleren Porenradien für Membranen aus 80 nm Partikeln und verschiedenem Polymergehalt in der vernetzten Dispersion an.

Tabelle 3-2: mittlere Porenradien für Membranen mit verschiedenem Polymergehalt [110]

PAA Gehalt in Dispersion $\phi$ [Gew.-%]	mittlerer Porenradius [nm]	Porösität $\epsilon$ [-]
10	380	70
20	230	50
30	130	35

Anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 3-3 bis Abbildung 3-5) konnte festgestellt werden, dass Membranen mit eingelagerten Palladium in ihrer Struktur keinen Unterschied zu denen ohne Palladiumeinlagerungen aufweisen [110], Obwohl die Dispersion bei der Reduzierung von Palladium mit  $\text{NaBH}_4$  leicht verdünnt werden.

Als weitere Methode zur Charakterisierung von Membranen kommt die Transmisssionelektronenmikroskopie zum Einsatz. Diese Methode gibt Informationen über die Größe und Verteilung des Palladiumpartikels in den Membranen. Abbildung 3-6 zeigt eine TEM-Aufnahme von einem Membranbruchstück mit eingelagerten Palladiumpartikeln. Zu erkennen sind Palladiumpartikel von 2-4,5 nm Größe, die gleichmäßig über die polymere Matrix verteilt und nicht agglomeriert sind.



— 15 nm

Abbildung 3-6: TEM-Aufnahme; Membran mit immobilisierten Pd-Nanopartikeln (10 Gew.-% PAA)

Die Größe und Verteilung der Metallpartikel in der Membran sind sehr gleich bzw. identisch wie in der unvernetzten Polymer-Palladium-Dispersion. Demzufolge wurde durch die Membranherstellung (Vernetzung, Gefriertrocknung) keine sichtbare Änderung hervorgerufen. Es ist auch zu erkennen, dass die polymere Matrix weiterhin aus sphärischen Partikeln aufgebaut ist. Durch die TEM-Aufnahmen können keine Informationen erhalten werden, wie die Metallpartikel auf der Oberfläche der Polymerpartikel oder in deren Inneren immobilisiert sind. Für die geplante Anwendung

als katalytisch aktive Membran ist jedoch entscheidend, dass die Palladiumpartikel auf/in der Polymermatrix so immobilisiert sind, dass sie für die Reaktionspartner zugänglich sind, gleichzeitig aber fest gebunden sind und nicht ausgetragen werden.

Einen Nachweis, dass die Palladiumpartikel in der Membran fest immobilisiert sind, gibt ein Waschprozess. Nach der Vernetzung einer Polymer/Palladium-Dispersion erhält man ein schwarzes Gel (Membran), das anschließend mit n-Heptan gewaschen wird, um die flüssige Phase Trimethylbenzol zu verdrängen. Die Membran wird dazu in eine Membranzelle gebracht und anschließend mit 100 ml n-Heptan bei einem Druck von 2,5 bar gewaschen. Würde Palladiumpartikel aus dem Gel herausgelöst, so müsste die Flüssigkeit zumindest leicht braun oder schwarz gefärbt sein. Die Flüssigkeit ist aber vollständig klar und farblos. Daraus folgt, dass die Palladiumpartikel nach der Vernetzung fest im oder am Polymer gebunden sind.

### 3.3 Katalyse in Membranen

Nach Auswahl der geeigneten Herstellungsmethode bzw. des geeigneten Membrantyps besteht der nächste Schritt in der Untersuchung der katalytischen Aktivität und Selektivität der Reaktivmembranen. Anhand einer partiellen Hydrierung können die katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei werden die Syntheseparameter der Reaktivmembran variiert, um den Einfluss verschiedener Membranstrukturen auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen.

#### 4.3.1 Partielle Hydrierungen in den Reaktivmembranen

Heterogen katalysierte Reaktion in Reaktivmembranen ist das Ziel dieser Arbeit. Die Membran soll als aktiver Kontaktor benutzt werden, der von den Reaktanden konvektiv durchströmt wird (s. Abschnitt 1.1.1.4). Die partielle Hydrierung von Cyclooctadien wird in flüssiger Phase durchgeführt. Die Wahl dieser Reaktion als Modellreaktion einerseits liegt bei der einfachen Handhabung hinsichtlich der Produktanalyse per Gaschromatographie und andererseits in der industriellen Bedeutung der Reaktion. Das Reaktionsschema ist in der Abbildung 3-7 dargestellt.

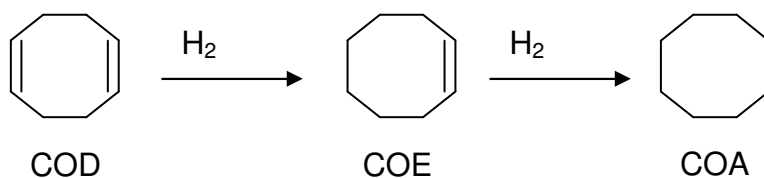


Abbildung 3-7: Reaktionsschema der Hydrierung von cis,cis-1,5- Cyclooctadien

Diese Reaktion eignet sich als Modellreaktion für Selektivitätsuntersuchungen. Bei der Hydrierung von cis,cis-1,5-Cyclooctadien entsteht nur ein Zwischenprodukt (Cycloocten) und ein Endprodukt (Cyclooctan). Die Hydrierung von cis,cis-1,5-Cyclooctadien wurde in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt: dem Membranreaktor und dem Festbettreaktor. Im Membranreaktor wurde die katalytische Aktivität der Reaktivmembran untersucht. Der Festbettreaktor dient zu Vergleichsmessungen mit Membranfragmenten in Festbett-Schüttung und kommerziellen Katalysatoren. Diese Messungen sollen auch die Vorteile des Membrankonzepts deutlich werden.

Als Reaktionsprinzip im Membranreaktor bzw. Festbettreaktor wurde das Reaktionsgemisch mehrfach mit Wasserstoff gesättigt, da in der Flüssigphase nicht die stöchiometrische Menge an Wasserstoff bezogen auf das eingesetzte Cyclooctadien gelöst werden kann. Anschließend wird das Reaktionsgemisch wiederholt durch die Reaktivmembran bzw. Festbett-Schüttung gepumpt.

Die eingesetzten Reaktivmembranen für die partielle Hydrierung wurden nach der oben beschriebenen Herstellungsmethode (s. Abschnitt 2.2.1) hergestellt. Nur bei dieser Herstellungsmethode ist die Variation mehrerer Membraneigenschaften möglich. Diese sind: Der Polymergehalt der verwendeten Dispersion, der Palladiumgehalt und die Art des Blockcopolymers zur Palladiumstabilisierung. Von Jedem dieser Parameter ist ein Einfluss auf das Umsatz-/Selektivitätsverhalten der Reaktivmembran zu erwarten. (In der Abbildung 3-8 wird das Umsatz-/Selektivitätsdiagramm einer partielle Hydrierung in der Reaktivmembran.

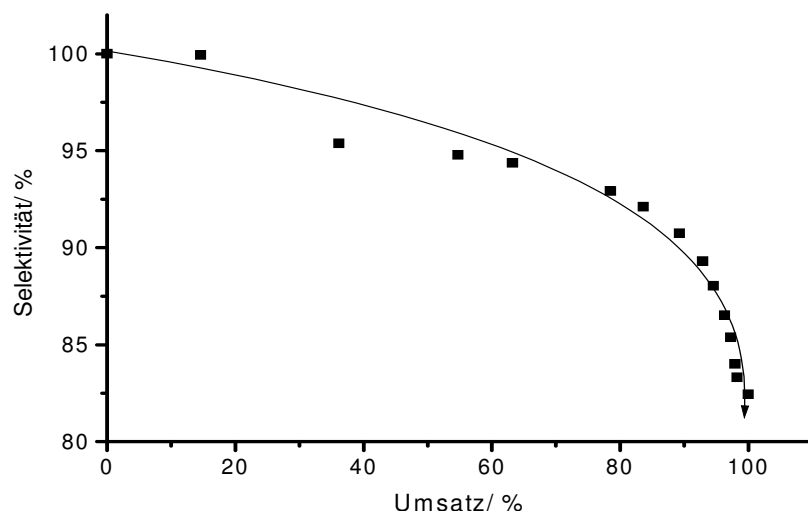


Abbildung 3-8: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membran ( $r_p = 380$  nm) aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion/ 15 mg Pd/  $\text{NaBH}_4$ / SE3010

### 3.3.2 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Ein wichtiges Kriterium bei der Untersuchung der Katalysereaktion ist die Reproduzierbarkeit der Versuche. Dabei kann die Reproduzierbarkeit der Synthese der Membran und die der Aktivität des Katalysators ermittelt werden. Für den ersten Fall wurden eine Messreihe an Membranen, die unter gleichen Bedingungen (Polymergehalt, Palladiumgehalt) hergestellt wurden, bei gleicher Temperatur, Druck und Fluss des Reaktionsgemisches durchgeführt. Eine typische Produktzusammensetzung für zwei Membranen ist in Abbildung 3-9 gezeigt.



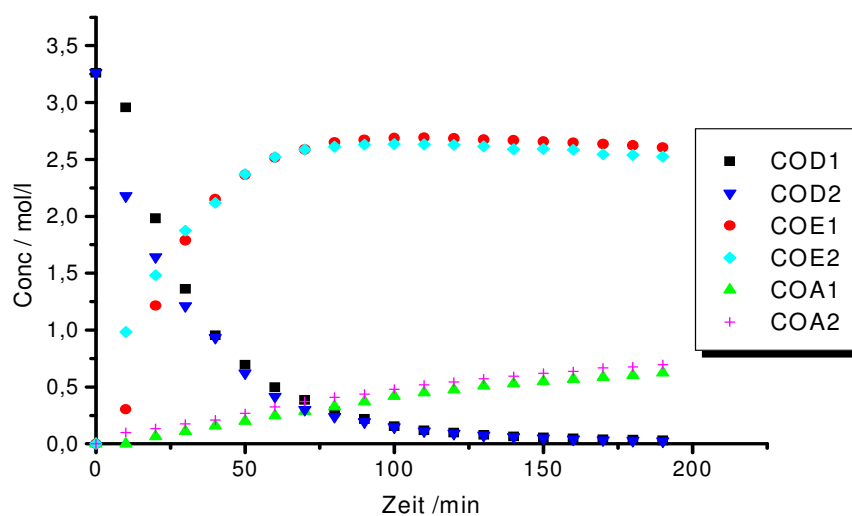


Abbildung 3-9: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit vom der Zeit bei 2 gleichartigen Membranen, 10 Gew.-% PAA-Dispersion/ 15 mg Pd/ SE3010 / 50 °C / 40 bar,  $V_{\text{strom}} = 18 \text{ ml/min}$

Man erkennt, dass bei der Synthese der Membran eine gute Reproduzierbarkeit erzielt wird. Die experimentelle Streuung der Messwerte für Cyclooctadien, Cycloocten und Cyclooctan liegt im Bereich von  $\pm 1,5 \%$ . In der Abbildung 3-10 wird die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Selektivitäten und des Umsatzes in Abhängigkeit vom der Zeit bei derselben Membran gezeigt.

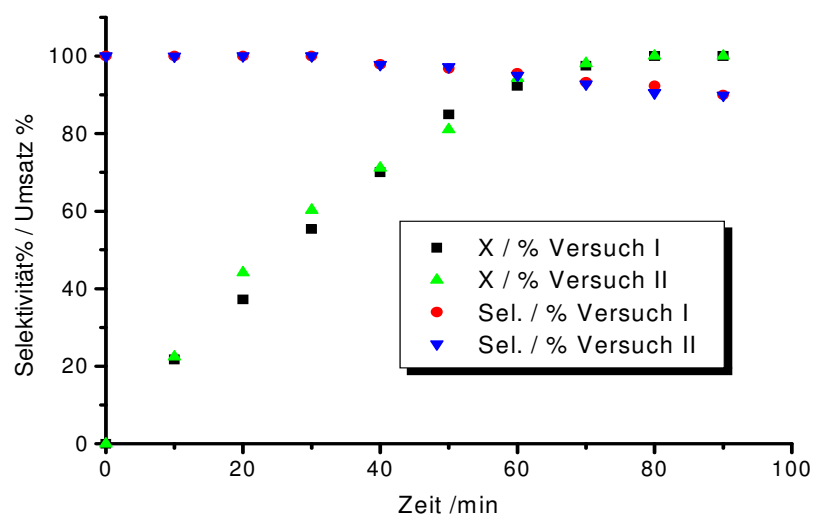


Abbildung 3-10: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung in Abhängigkeit vom der Zeit bei derselben Membran, 30 Gew.-% PAA-Dispersion/ 15 mg Pd/ SE3010 / 50 °C / 40 bar,  $V_{\text{strom}} = 18 \text{ ml/}$

Für den zweiten Fall wurde mit einer Membran mit 15 mg Pd derselbe Katalyseversuch wiederholt. In der Abbildung 3-11 sind die Ergebnisse dargestellt. Wie zu erwarten ist, fällt die Selektivität mit steigendem Umsatz. Die Reproduzierbarkeit der Aktivität des Katalysators ist gut bei höherem Umsatz. Die Streuung der Selektivität beträgt ca.  $\pm 2 \%$ .

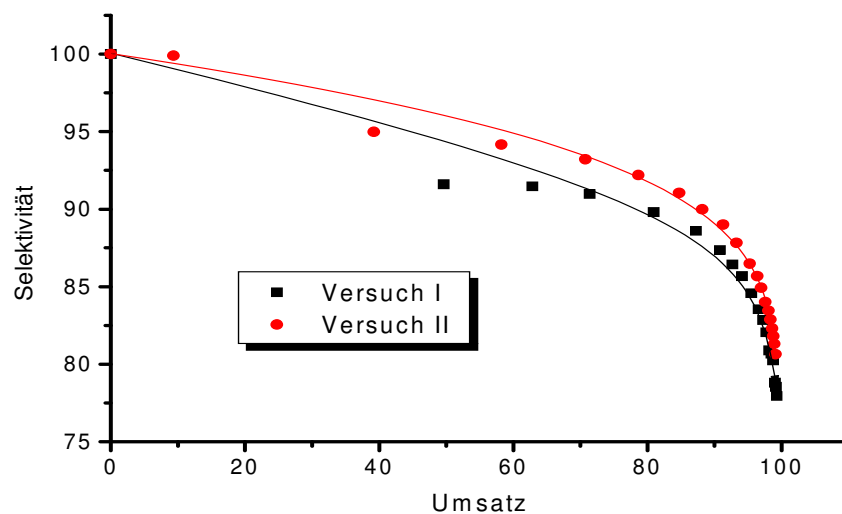


Abbildung 3-11: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes bei derselben Membran: 10 Gew.-% PAA-Dispersion/ 15 mg/ SE3010/ 40 bar/ 50 °C/  $V_{\text{strom}} = 18 \text{ ml/min}$

### 3.3.3 Stabilität und Langzeitaktivität der Membranen

Die mechanische Stabilität der Membranen kann als befriedigend bewertet werden, da bei leichter Vorformung sich keine Risse bilden. Auch bei längerer Lagerung im Lösungsmittel (n-Heptan) behalten die Membranen ihrer Form. Um die Stabilität der Membran während einer Messung zu erhöhen, wurde in der Messzelle ein Cellulose-Filterpapier über der Membran eingespannt. Die Membranen sind stabil bei Messungen im untersuchten Durchfluss- (14-40 ml/min) und Temperaturbereich RT bis 85 °C. Die Membranen können eine Druckdifferenz bis zu 2,5 bar aushalten. In Abbildung 3-12 ist der Zusammenhang zwischen Durchfluss und Druckverlust an Membranen mit verschiedenen Porendurchmessern dargestellt. Grundsätzlich sind trocknere PAA-Membranen instabil gegen Belastung durch Dehnung oder starkes Biegen. M.Ai hat im Rahmen ihrer Masterarbeit gezeigt, dass PAA-Copolymer-Membranen eine höhere mechanische Stabilität als PAA-Membranen besitzen [119].

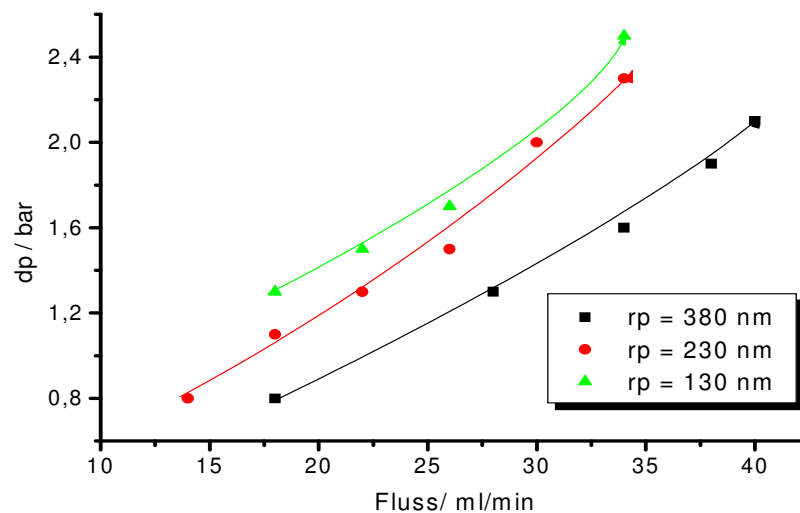


Abbildung 3-12: Die Druckverlust-Durchfluss-Kurve der Membranen mit verschiedenen Poren

In der Katalyse ist die Langzeitaktivität der Membranen von besonderer Bedeutung. Die in Abbildung 3-13 gezeigten Messungen geben Aufschluss über die Langzeitaktivität der Membranen. Zwischen dem 12.02.03 und dem 17.02.03, also in einem Zeitraum von 6 Tagen befand sich die Membran im Reaktor. Die Messreihe zeigen, dass der Umsatz zu Beginn der Messungen mit derselben Steigung ansteigt. Nach ca. 110 min Reaktionsdauer erreichen die Umsatz-Messwerte einen konstanten Wert von 100 %. Ein gleichartiges Verhalten der Selektivitäts-Messwerte wurde an der Membran beobachtet. Sie erreichen den Wert von 89 %. Die Membranen sind also trotz intensiver Belastung durch mehrere Messungen in ihrem katalytischen Verhalten über längere Zeit stabil.

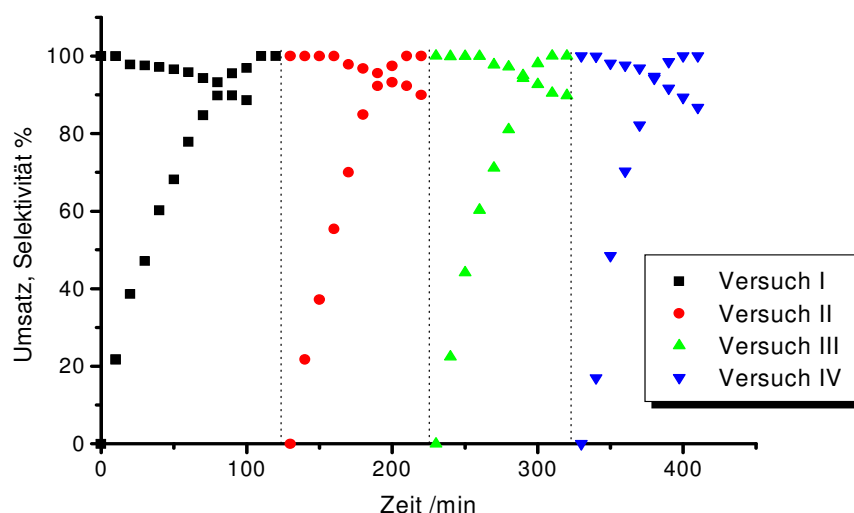


Abbildung 3-13: Umsatz-Selektivitätswerte für verschiedene Messungen; Membran: 30 Gew.-% PAA-Dispersion/  $r_p = 130 \text{ nm}$  / 15 mg Pd/  $\text{NaBH}_4$ / SE3010

### 3.3.4 Einfluss des Polymergehaltes

Der Polymergehalt (Gew.-%) in der vernetzten Dispersion spielt bei der Herstellung eine entscheidende Rolle, um eine Reaktivmembran mit bestimmter Struktur zu erhalten. In Abschnitt 3.2 (Charakterisierung der Membranen) werden die Einflüsse des Polymergehaltes auf die Struktur der Reaktivmembranen dargestellt. Mit zunehmendem Polymeranteil der vernetzten Dispersion wird die Membran dichter, die Porosität geringer und die Poren kleiner.

Zur Prüfung der Frage, ob durch die Variation der Porosität der Membranen die Selektivität einer Folgereaktion beeinflusst wird, wurde die Hydrierung von COD an drei Membranen mit verschiedener Porengröße bzw. Porosität durchgeführt. Der Palladiumgehalt der Membranen und die Reaktionsbedingungen waren für alle drei Versuche gleich. In den Abbildungen 3-14a, 3-14b sind die Umsatz-Zeit-Kurven und die Selektivitäts-Umsatz-Kurven für Reaktivmembranen mit verschiedenen Porengrößen

eingestellt über den Polymergehalt, bei konstantem Durchfluss von 18 ml/min dargestellt.

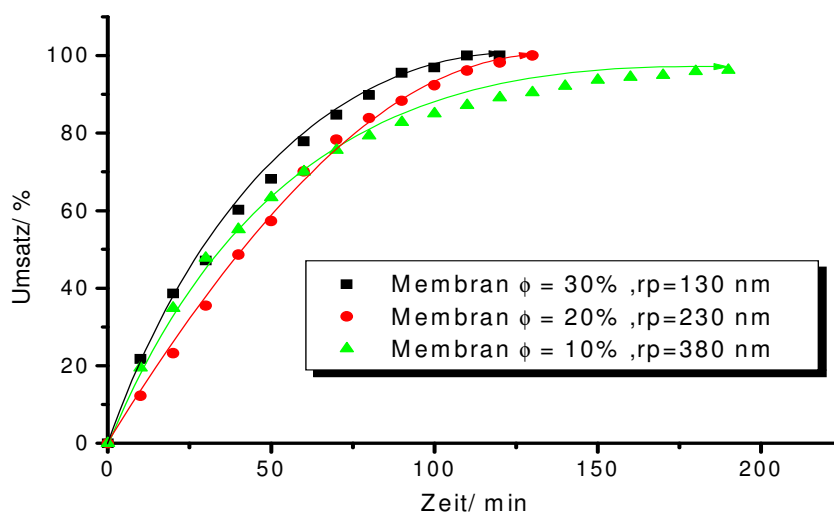


Abbildung 3-14a: Umsatz-Zeit-Kurven für Membranen mit verschiedener Porosität und konstantem Durchfluss von 18 ml/min (Membranen: 15 mg Pd/ NaBH<sub>4</sub>/ SE3010)

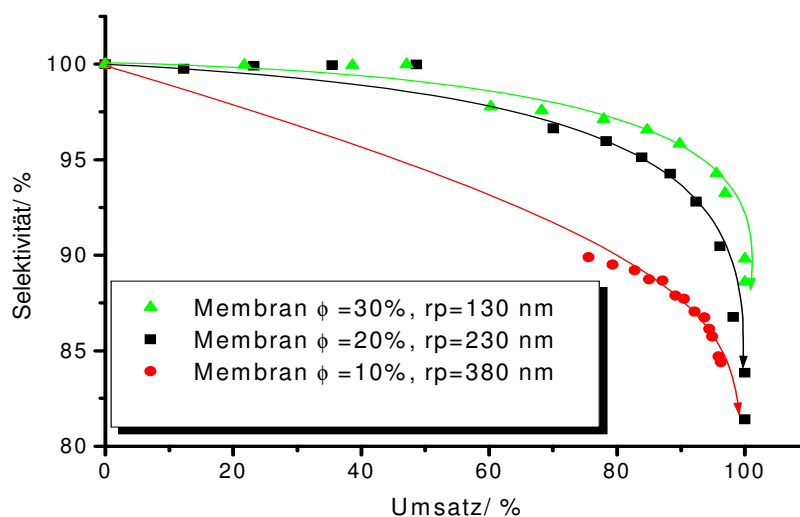


Abbildung 3-14b: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membranen mit verschiedener Porosität und konstantem Durchfluss von 18 ml/min (Membranen: 15 mg Pd/ NaBH<sub>4</sub>/ SE3010)

Wie zu erkennen ist, zeigen alle drei Kurven einen vergleichbaren Verlauf, allerdings ergeben sich deutliche quantitative Unterschiede. Es ist auch zu erkennen, dass die Porosität der Membran sowohl den Umsatz als auch die Selektivität der Folgereaktion deutlich beeinflusst. Zunächst soll der Umsatz betrachtet werden. Mit abnehmender Porosität steigt der Umsatz an COD bei einer gegebenen Reaktionszeit. Eine poröse Membran, die aus einer 10 Gew.-% PAA-Dispersion hergestellt wurde, liefert z.B. bei 80 Minuten einen Umsatz von 79,3 % bei eingestelltem Durchfluss von 18 ml/min. Bei einer vergleichsweise dichten Membran aus einer 30 Gew.-% Dispersion erhöht sich der Umsatz auf 89,8 % (Abbildung 3-14a). Die verschiedenen Umsatzwerte der einzelnen Membranen werden durch die Variation der Porosität verursacht, da damit auch die Verweilzeit variiert. Die Messwerte der Selektivität und des Umsatzes für Membranen mit verschiedener Porengröße in Abhängigkeit von der Zeit sind in Tabelle 3-3 angegeben.

Tabelle 3-3: Messwerte der Selektivität und des Umsatzes für Membranen mit verschiedener Porengröße in Abhängigkeit von der Zeit.

Zeit /min	Membran rp= 380 nm		Membran rp= 230 nm		Membran rp= 130 nm	
	X / %	Sel. / %	X / %	Sel. / %	X / %	Sel. / %
0	0,0	100,0	0,0	100,0	0	100,0
10	19,5	88,7	12,3	99,8	21,74	100,0
20	34,9	90,5	23,2	99,9	38,61	99,9
30	47,8	91,0	35,5	99,9	47,11	100,0
40	55,2	91,1	48,6	100,0	60,22	97,8
50	63,4	90,7	57,3	100,0	68,18	97,6
60	70,0	90,4	70,1	96,6	77,87	97,1
70	75,6	89,9	78,3	96,0	84,72	96,6
80	79,3	89,5	83,9	95,1	89,8	95,8
90	82,8	89,2	88,3	94,3	95,55	94,3
100	85,0	88,7	92,4	92,8	96,9	93,2
110	87,1	88,7	96,1	90,5	100	89,8
120	89,1	87,9	98,2	86,8		
130	90,5	87,7	100,0	83,9		

Neben dem Umsatz ist die Selektivität die zweite wichtigere Kenngröße für die Steuerung einer Folgereaktion. An den Messwerten in der Tabelle 3-3 ist abzulesen, dass die Selektivität einer Membran aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion bei einer

Reaktionszeit von 80 min einen Wert von 89,5 % erreicht. Bei einer Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion erhöht sich die Selektivität auf 95,8 %. Die Umsatz- und Selektivitätserhöhung bei steigender Dichte der Membranen kann mit dem abnehmenden Porenradius erklärt werden. In den engeren Poren kommt es zu einem besseren Kontakt zwischen Reaktionspartner und Katalysator, gleichzeitig wird durch die schnellere Strömung die Rückvermischung durch Diffusion vermieden.

### 3.3.5 Einfluss der Flussrate

Die Porengröße der Membranen bestimmt die Transportmechanismen (Konvektion, Molekular-Diffusion und Knudsen-Diffusion). Der Stofftransport in den Membranen sollte überwiegend konvektiv sein. Die Rückvermischung durch Diffusion soll vermieden werden, da durch diese der Abtransport des Zwischenproduktes von Reaktionsort langsam und unkontrolliert ist. Dabei wird die unerwünschte Folgereaktion begünstigt. Um die Einflüsse des Stofftransports auf den Ablauf der Reaktion zu prüfen, wurde die Flussrate des Reaktionsgemisches durch die Membran variiert. In diesem Kapitel werden Membranen untersucht, die aus Dispersionen mit 10, 20 und 30 Gew% Polymergehalt hergestellt wurden. Der Palladiumgehalt beträgt jeweils 15 mg pro Membran (Reduktionsmittel:  $\text{NaBH}_4$ , Metallstabilisator: SE3010). Die Messergebnisse für die 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und die 30 Gew.-% Membran sind in der Tabelle (6-1 bis 6-3) dargestellt (siehe Anhang).



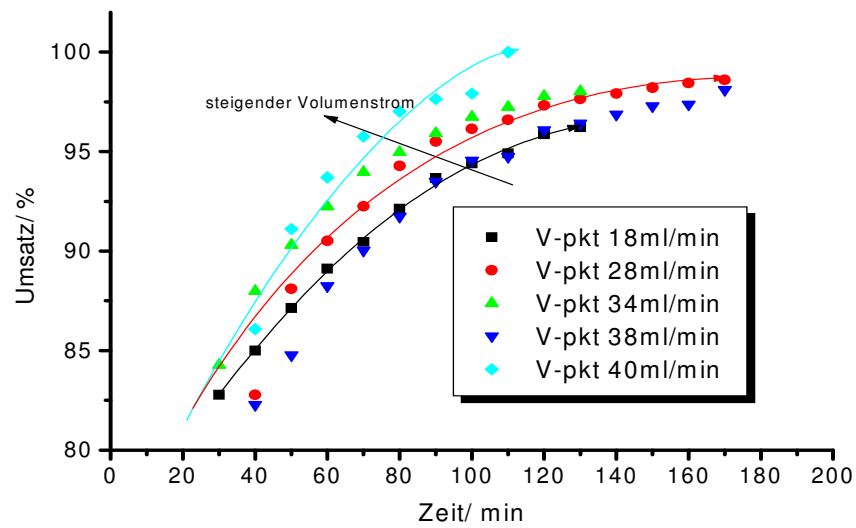


Abbildung 3-15a: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate durch die Membran aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion  $r_p = 380 \text{ nm}$ /  $15 \text{ mg Pd}$ /  $p = 40 \text{ bar}$ /  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$

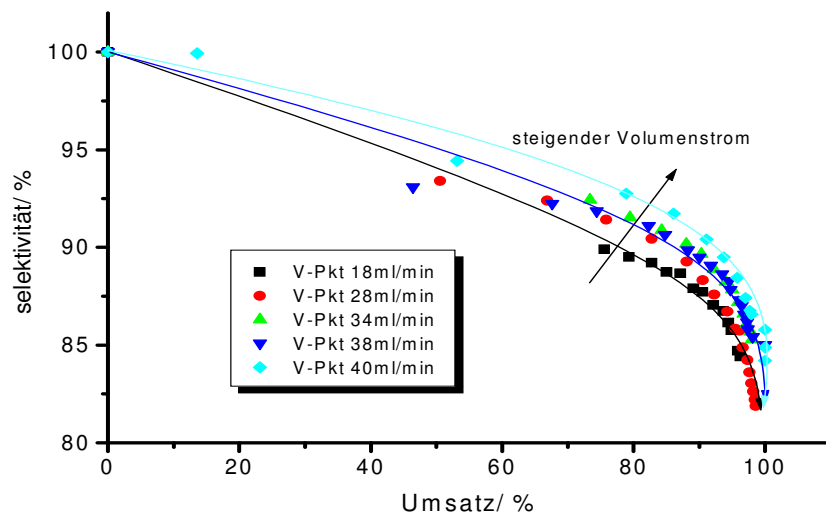


Abbildung 3-15b: Selektivität einer Membran aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion ( $r_p = 380 \text{ nm}$ ) mit verschiedener Flussrate in Abhängigkeit vom Umsatz,  $15 \text{ mg Pd}$ /  $p = 40 \text{ bar}$ /  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$  /

Zum Vergleich sind die Umsatz- und Selektivitätswerte einer Membran aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion mit verschiedener Flussrate (aus der Tabelle 6-1) in Abbildung 3-15b aufgetragen. Man erkennt, dass die Flussrate einen Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität hat. An den Messwerten in Abbildung 3-15b ist abzulesen, dass die Selektivität bei der Flussrate 18 ml/min bei Umsätzen über 80 % unter 90 % abfällt, bei höheren Flussraten noch bei 95 % Umsatz eine Selektivität von über 92 % erreicht wird. Diese Ergebnisse sind folgendermaßen zu interpretieren: Mit zunehmender Flussrate in einer offenporigen Membran aus 10 Gew.-% PAA-Dispersion nimmt der relative Anteil der Diffusion am Gesamtstofftransport ab. Bei zunehmenden Flussraten spielt der konvektive Stofftransport die entscheidende Rolle. Dabei wird eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Dieser Effekt kann erst später mit Hilfe einer Modellierung diskutiert werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate durch die Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion ist in Abbildung 3-16a dargestellt.

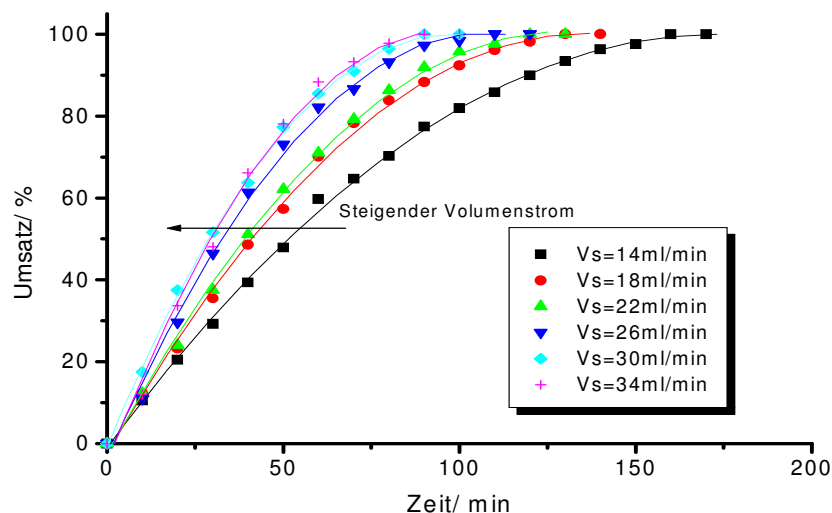


Abbildung 3-16a: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate durch die Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion  $r_p = 230 \text{ nm}$ / 15 mg Pd/  $p = 40 \text{ bar}$ /  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$

Bei der Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion wird das gleiche Verhalten beobachtet, dass mit zunehmender Flussrate die Selektivität und der Umsatz der Folgereaktion deutlich beeinflusst werden. Die Selektivität- und Umsatzerhöhung auf jeweils 95 % kann zwei Ursachen haben. Einerseits kann durch die höhere Flussrate eine Stofftransporthemmung aufgehoben werden, andererseits kann sie mit dem abnehmenden Porenradius der Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion erklärt werden, da mit engeren Poren zu einem besseren Kontakt zwischen Reaktionspartner und Katalysator kommt. In der Abbildung 3-16b sind die Umsatz- und Selektivitätswerte einer Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion (aus Tabelle 6-2) aufgetragen.

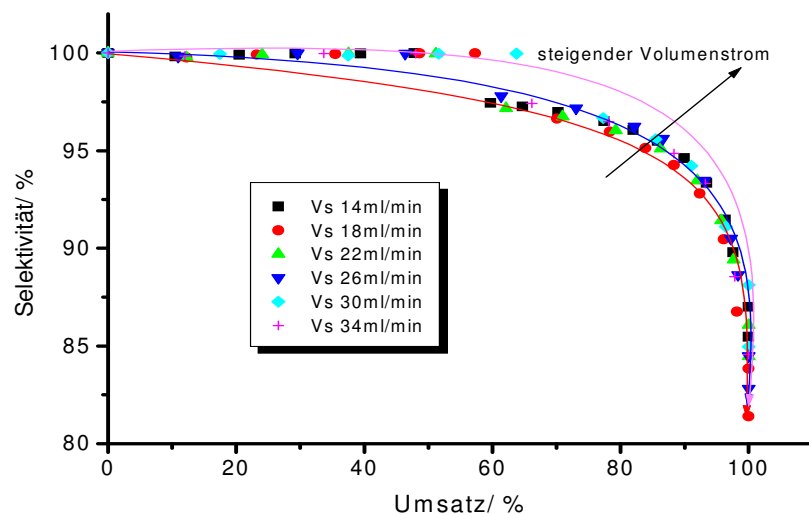


Abbildung 3-16b: Selektivität einer Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion ( $r_p = 230$  nm) mit verschiedener Flussrate in Abhängigkeit vom Umsatz, 15 mg Pd/ p = 40 bar/  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3$  mol/l /

Bei der Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion werden mit zunehmender Flussrate keine signifikanten Unterschiede in den Umsatz- und Selektivitätswerten beobachtet. Bei etwa gleichem Umsatz zeigt die Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion eine deutlich geringere Selektivität als die Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion. Dies ist ein Hinweis, dass die Selektivität in der Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion durch diffusiven Stofftransport vermindert ist und durch Erhöhung der Flussrate der Anteil der Diffusion minimiert wird. Die Umsatz- Zeit und -Selektivitätswerte einer Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion (aus Tabelle 6-3) sind in der Abbildung 3-17a, 3-17b aufgetragen.

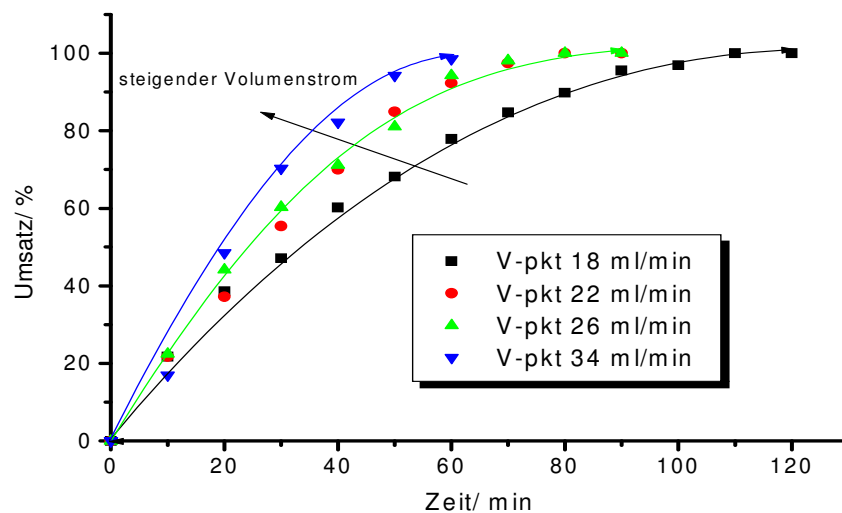


Abbildung 3-17a: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Flussrate durch die Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion  $r_p = 130 \text{ nm}$ /  $15 \text{ mg Pd}$ /  $p = 40 \text{ bar}$ /  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$

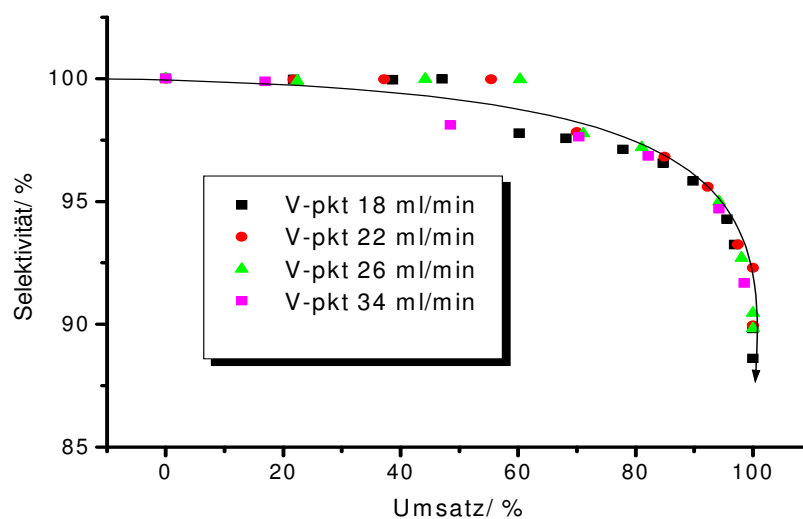


Abbildung 3-17b: Selektivität einer Membran aus 30 Gew.-% PAA-Dispersion ( $r_p = 130$  nm) mit verschiedener Flussrate in Abhängigkeit vom Umsatz, 15 mg Pd/ p = 40 bar/ T = 50°C/  $C_{\text{COD}} = 2,3$  mol/l /

### 3.3.6 Einfluss der Temperatur auf die katalytische Aktivität

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der Membran ist für die Bestimmung der Kinetik sehr wichtig. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde an einer Membran eine Messreihe der Hydrier-Reaktion für drei verschiedene Temperaturen, bei gleichem Fluss, einer Rührerdrehzahl von 1000 min<sup>-1</sup> und einem Wasserstoff-Druck von 40 bar durchgeführt. In Abbildung 3-18 sind die Konzentrations-Zeit-Kurven für drei verschiedene Temperaturen dargestellt.

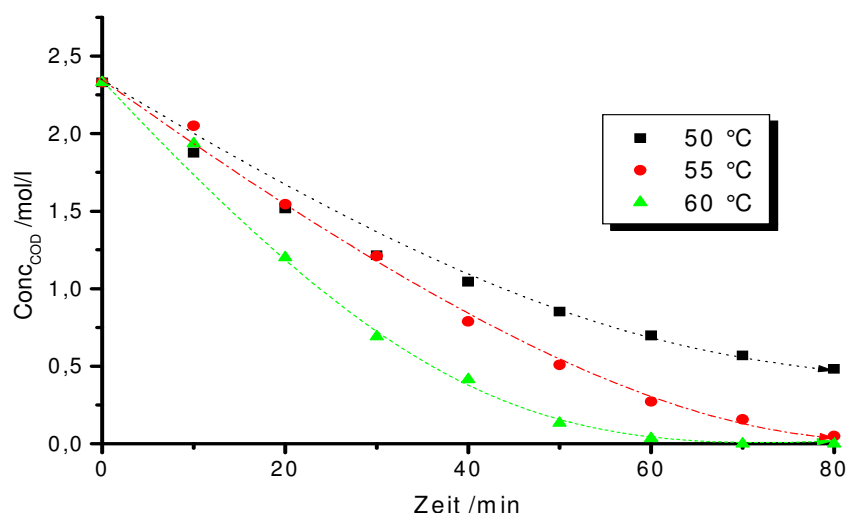


Abbildung 3-18: Die Konzentrations-Zeit-Kurven von Cyclooctadien bei verschiedenen Temperaturen

Die Versuchsreihen zeigen, dass mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit von Gasen im organischen Lösungsmittel gering. Mit erhöhter Temperatur wird die Löslichkeit noch geringer. Eine Ausnahme ist das Gas Wasserstoff [111]. Die starke Beschleunigung der Reaktion ist hier auf die gleichzeitige Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante und der Wasserstoff-Löslichkeit zurückzuführen.

### 3.3.7 Einfluss des Drucks auf die katalytische Aktivität

Neben der Porosität und der Temperatur hat der Druck einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Um den Einfluss des Drucks zu untersuchen, wurde die Hydrier-Reaktion von COD in einer Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion bei konstantem Durchfluss, Temperatur und verschiedenen Drücken durchgeführt. In Abbildung 4-19 ist die Abhängigkeit der Umsatz-Zeit Kurven vom Druck bei einem Durchfluss von 18 ml/min dargestellt.

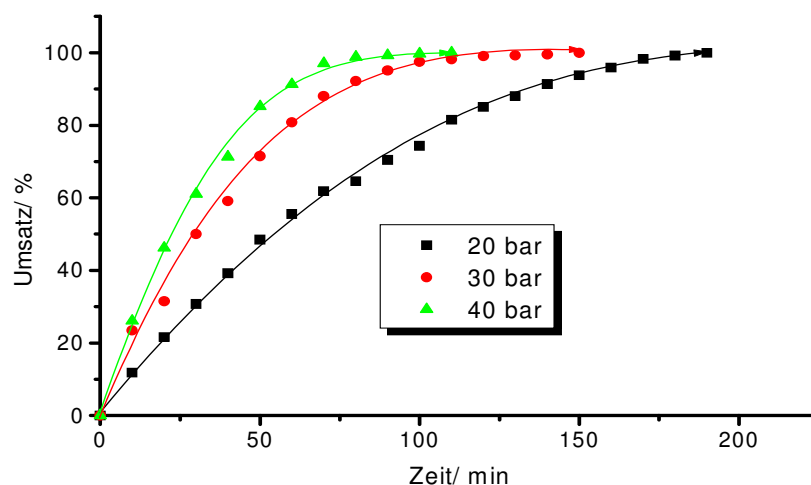
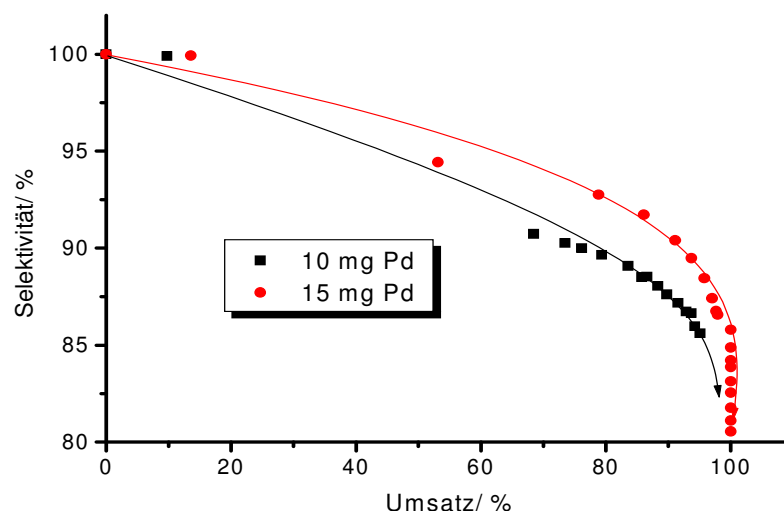


Abbildung 3-19: Abhängigkeit der Umsatz-Zeit-Kurven vom Druck bei konstantem Fluss einer Membran aus 20 Gew.-% PAA-Dispersion,  $r_p = 230 \text{ nm}$  / 15 mg Pd/  $T = 50^\circ\text{C}$ /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$  /

Aus der Abbildung 3-19 wird deutlich, wie mit steigendem Wasserstoff-Druck die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Diese Erhöhung ist aufgrund der höheren Löslichkeit von Wasserstoff bei erhöhtem Druck zu erklären [111].

### 3.3.8 Einfluss des Palladiumgehaltes

Mit steigender Menge an Palladium-Katalysator in der Membran sollte ein höherer Umsatz zu erreichen sein. Für diese Untersuchung wurden Katalyseversuche an Membranen mit zwei Palladiumgehalten, nämlich 10 und 15 mg Palladium, bei gleichem Fluss durchgeführt. Die Messwerte für zwei Membranen aus 10 Gew.-% Polyacrylsäure-Dispersion und verschiedenen Palladiumgehalten sind in der Tabelle 6-4 und Abbildung 3-20 dargestellt (Siehe Anhang).



Abbildungung 3-20: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membranen mit verschiedenem Palladiumgehalt,  $r_p = 380 \text{ nm}$  /  $p = 40 \text{ bar}$  /  $T = 50^\circ\text{C}$  /  $C_{\text{COD}} = 2,3 \text{ mol/l}$  /

Der erste Versuch der Hydrier-Reaktion wurde mit einem Palladiumgehalt von 10 mg durchgeführt. Mit der gewählten Menge wurde ein Umsatz erzielt ( $X = 99 \%$ ,  $t = 190 \text{ min}$ ,  $V_{\text{strom}} = 18 \text{ ml/min}$ ). Zur Prüfung der Frage, ob durch eine erhöhte Menge an Palladium ein noch höherer Umsatz in kürzerer Zeit beim Durchfluss von 18 ml/min erzielt wird, wurden die theoretischen und experimentellen Hydrier-Zeiten miteinander verglichen. Die theoretische Zeiten wurden aus dem Verhältnis der Wasserstoff-Sättigungskonzentration und der Cyclooctadien-Konzentration berechnet. Wenn der Wasserstoff nach jeder Sättigung in der Membran vollständig abreagiert, werden  $n = C_{\text{COD}}/C_{\text{H}_2}$  Umläufe benötigt. Aus dem Volumenfluss und Zahl der Umläufe lässt sich die kürzeste mögliche Reaktionszeit berechnen. Reicht die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zur vollständigen Umsetzung aus, verlängert sich die Zeit. Für die Membran mit 10 mg Pd ist die experimentelle Hydrier-Zeit viel größer als die berechnete theoretische Hydrier-Zeit. Dies ist dadurch begründet, dass für die Hydrier-Reaktion nur ein Teil des Wasserstoffs in der Membran verbraucht wird (Siehe Abbildung 3-21a). Um dies zu vermeiden, wurde der Palladiumgehalt in der Membran auf 15 mg erhöht. Mit der



Membran mit 15 mg Pd ist die experimentelle Hydrier-Zeit gleich der theoretischen Hydrier-Zeit. Der Wasserstoff wird vollständig für die Hydrierung von COD in der Membran verbraucht (s. Abbildung 3-21b). Bei einer weiteren Erhöhung des Palladium-Gehaltes kann keine weitere Verkürzung der Reaktionszeit erreicht werden, da dann ein Teil der Membran ungenutzt bleibt (s. Abbildung 3-21c).

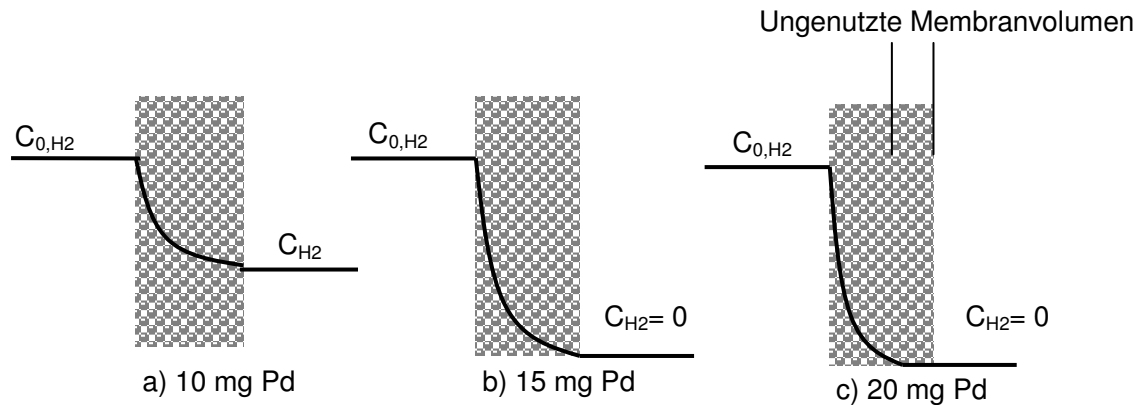


Abbildung 3-21: Konzentration von Wasserstoff in Membranen mit verschiedenen Polymergehalten a) 10 mg Pd, b) 15 mg Pd und c) 20 mg Pd

Der Abfall der Selektivität ist erwartungsgemäß, da mit hohen Umsätzen an COD die Konzentration an COE steigt und dadurch die Folgereaktion zum COA begünstigt wird. Bei den Messungen an Membranen mit höherem Palladiumgehalt (z.B. 20 mg Pd) sind die Messwerte der Selektivität und des Umsatzes nicht viel besser als bei 15 mg.

### 3.4 Reaktivmembran und Festbett-Katalysatoren im Vergleich

In vielen industriellen partiellen Hydrierungen werden unporöse Katalysatorträger eingesetzt, bei denen der diffusive Stofftransport in Poren weitgehend ausgeschaltet ist. Aufgrund ihrer geringen Oberfläche haben diese Katalysatoren eine verminderte Aktivität. Um eine höhere Selektivität zu erzielen, werden technische Prozesse außerdem häufig bei geringen Umsätzen gefahren. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit porösen Membranen eine höhere Selektivität auch bei hohen Umsätzen erzielt. Um die Vorteile des Reaktivmembrankonzeptes zu zeigen, soll die hergestellte Membran mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren verglichen werden. Die eingesetzten Katalysatoren müssen für die betrachtete Reaktion geeignet sein. Solche Katalysatoren sind als Pellets erhältlich und können als Festbettschüttung eingesetzt werden. Einer der ausgewählten Vergleichskatalysatoren ist Palladium, das auf Aluminiumoxid aufgebracht ist. Dieser Katalysator der Firma Aldrich wurde speziell für die selektive Hydrierung entwickelt. Er ist unporös, um den Stofftransport durch Diffusion auszuschließen, was eine hohe Selektivität ermöglicht. Der zweite Vergleichskatalysator ist Palladium auf Aktivkohle. Er ist porös und für die selektive Hydrierung nicht sehr gut geeignet. Bei diesem Katalysator sollte der Einfluss des Stofftransportes durch Diffusion sehr anschaulich werden.

Die Messungen wurden an einer 10, 20 und 30 Gew.-% Membran und zwei kommerziellen Katalysatoren unter denselben Bedingungen ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 40\text{ bar}$  und  $V_{\text{strom}} = 34\text{ ml/min}$ ) durchgeführt. Die Messwerte für die Reaktivmembranen aus 10, 20 und 30 Gew.-% Polyacrylsäure-Dispersionen und den kommerziellen Katalysatoren sind tabelliert (Tabelle 6-5, Siehe Anhang). Es wurde jeweils die Menge an Katalysatorpellets eingesetzt, die den gleichen Palladiumgehalt wie in der Reaktivmembran aufweisen (15 mg Pd). Beide kommerziellen Katalysatoren wurden mit Glas-Perlen von 2 mm Durchmesser gemischt, um eine ausreichende Schüttungshöhe zu erhalten.

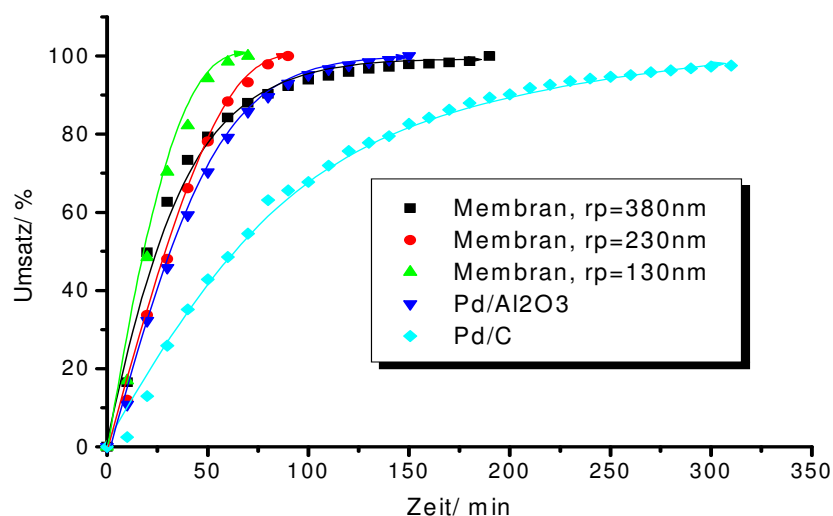


Abbildung 3-22: Umsatz-zeit- Verlauf der COD-Hydrierung für drei Membranen und zwei Trägerkatalysatoren mit gleicher Pd-Menge und gleichem Volumenstrom von 34 ml/min

In Abbildung 3-22 sind die Umsatz/ Zeitwerte der kommerziellen Katalysatoren im Vergleich mit den Membranen aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass die Reaktion im Membranreaktor schneller abläuft als im Festbettreaktor mit den Katalysatoren. Der Vergleich der drei Membranen zeigt, dass die Reaktion in der Membran mit dem kleinsten Porenradius (130 nm) am schnellsten den vollständigen Umsatz erreicht. Die Reaktion am Pd/C ist am stärksten gehemmt aufgrund der Diffusion der Reaktanden in den Poren. Der unporöse Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit den Membranen vergleichbar. Da für partielle Hydrierung die Selektivität der Reaktion für das Zielprodukt (hier COE) eine größere Bedeutung hat als die Reaktionsgeschwindigkeit, wird ein Vergleich der Selektivität als Funktion des Umsatzes für diese fünf Katalysatoren in Abbildung 3-23 aufgetragen.

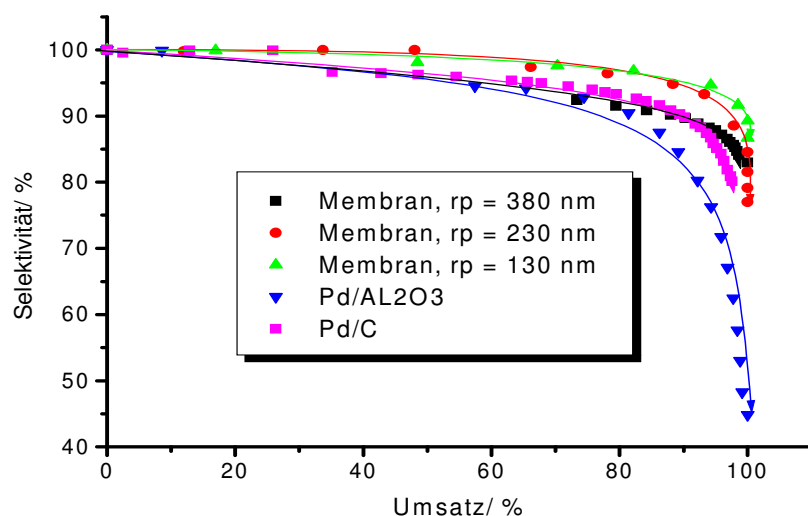


Abbildung 3-23: Umsatz-Selektivität-Verlauf der Hydrierung von COD an drei Membranen und zwei Trägerkatalysatoren mit gleicher Pd-Menge und gleichem Volumenstrom von 34 ml/min

Man erkennt, dass alle fünf Kurven einen ähnlichen Verlauf zeigen. Dieser Kurvenverlauf ist erwartungsgemäß, da mit steigendem Umsatz des COD die Konzentration des Zwischenproduktes ansteigt. Dadurch wird die Folgereaktion zum COA begünstigt und die Selektivität fällt zwangsläufig ab. Der quantitative Unterschied der Selektivität ist von Katalysator abhängig. Die Selektivitäten der fünf Katalysatoren haben den gleichen Betrag von über 98 % bei Umsätzen bis zu 50 %. Beim Umsatz von 80 % liefert Pd auf Aktivkohle die schlechteste Selektivität von etwa 88 %, während die Selektivität mit den beiden engporigen Membranen immer noch bei 95 % liegt. Mit noch höheren Umsätzen wird sehr deutlich, dass die Selektivitäten der ausgewählten Membranen noch viel höher als die von Trägerkatalysatoren (Pd/C und Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind. Der Grund für die effektive Katalysatornutzung in der Reaktivmembran im Vergleich mit dem kommerziellen Katalysator ist, dass in der Membran ein hauptsächlich konvektiver Stofftransport einstellbar ist, der hohe Selektivitäten ermöglicht. Am Beispiel des Pd auf Aktivkohle wird deutlich, dass ein diffusiver Stofftransport durch poröse Partikel eine sehr schlechte Selektivität zur Folge hat.

Sehr interessant ist der Vergleich zwischen den kommerziellen Katalysatoren, der Fragmente der 20 Gew.-% Membran im Festbettreaktor und der 20 Gew.-% Membran im Membranreaktor. In der Abbildung 3-24 sind die Umsatz/ Selektivitätswerte der kommerziellen Katalysatoren im Vergleich mit den 20 Gew.-% Membranfragmenten und der 20 Gew.-% Membran (15 mg Pd, 34 ml/min) aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Selektivitäten der Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Membranfragmente den gleichen Wert von über 90 % bei Umsätzen bis zu 95 % haben. Der Grund für die schlechte Selektivität der 20 Gew.-% Membranfragmente im Festbettreaktor ist der Anstieg des diffusiven Stofftransportanteils. Dies bestätigt unsere Vorhersage, dass der Membranreaktor einen Vorteil gegenüber dem Festbettreaktor hat.

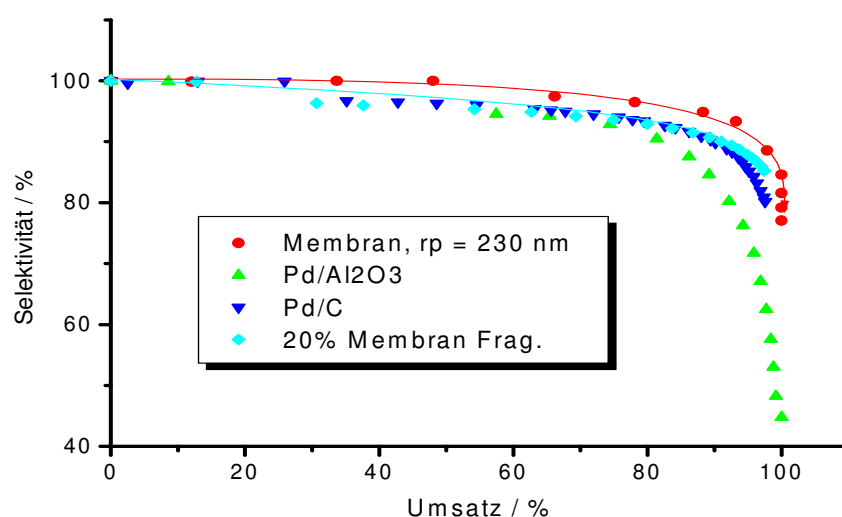


Abbildung 3-24: Umsatz/ Selektivitätswerte der kommerziellen Katalysatoren im Vergleich mit den 20 Gew.-% Membranfragmenten und -Membran

### 3.5 Verwendung der Reaktivmembran für andere Reaktion

Um das Konzept der Reaktivmembran weiter zu prüfen, wurden neben der Selektivhydrierung von Cyclooctadien vier verschiedene Reaktionen ausgewählt, die technisch interessante Produkte ergeben. Die Reaktionen sind die partielle Hydrierung von 1-Octin zu 1-Octen, Phenylacetylen zu Styrol, Geraniol zu Citronellol und schließlich die Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol zu Cumol. Für diese Reaktionen wurden die Einflüsse von Porengröße der Membran, Volumenstrom des Reaktionsgemisches, Temperatur, Konzentration und Druck auf Umsatz und Selektivität im Membranreaktor untersucht und mit zwei Trägerkatalysatoren (Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in einem Festbettreaktor verglichen [120]. In der Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse dieser partiellen Hydrier-Reaktionen zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Vergleich der partiellen Hydrierungen anhand der Selektivität bei Vollumsatz / %

	PAA-Membran	Pd/C	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
COD	90	82	45
PhAc	90	75	65
Octin	91,5	90	79
Geraniol	78	20	<10

## Kapitel IV

### Modellierung und Simulation

In diesem Kapitel werden die katalytischen Eigenschaften der Membranen bei der Partialhydrierung von Cyclooctadien quantitativ beschrieben. Die ermittelten Konzentrationen bzw. Umsätze und Selektivitäten dieser Hydrierreaktion in Reaktivmembranen mit verschiedener Porosität sind die Grundlage der durchgeführten Modellierung. Die Modellierung dient dem Zweck, eine quantitative Vorstellung über das Verhalten der Reaktivmembran und die mikroskopischen Vorgänge am Reaktionsort zu gewinnen. Ein ausgewähltes kinetisches Modell wird bei der Modellierung an die gemessenen Reaktionsverläufe angepasst. Die kinetischen Parameter (Reaktionsordnungen und Reaktionsgeschwindigkeit), die aus dem Modell erhalten werden, sollen die Vorhersage des Reaktionsablaufs unter veränderten Bedingungen ermöglichen.

Die Simulation ist die Abbildung eines Systems mit seinen dynamischen Prozessen in einem experimentierfähigen Modell, um zu Erkenntnissen zu gelangen, die auf die Wirklichkeit übertragbar sind. Die Simulationen wurden mit Hilfe einer Software der Universität of California „Berkeley-Madonna“ durchgeführt. Berkeley-Madonna ist ein allgemeines Modellierungs-, Simulations- und Optimierungswerkzeug. Bei der Verwendung von Berkeley-Madonna entfällt die Suche nach den mathematisch sehr komplexen Lösungsalgorithmen fast vollständig. Die mathematischen Methoden sind im Programm als Algorithmen hinterlegt.

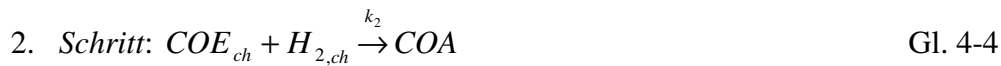
Die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die Hydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten und Cyclooctan:



$k_1, k_2$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

## 4.1 Kinetik der chemischen Reaktion

Für die Hydrierung des 1,3-Cyclooctadiens an einem Katalysator kann wie in der Literatur gezeigt [121, 122, 123] eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik angenommen werden. Im Fall einer Hydrierung geht man davon aus, dass beide Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden. Bei der Hydrierung des 1,3-Cyclooctadiens ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen:



$k_1, k_2$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

In der vorliegenden Arbeit wurde aus Gründen der Vereinfachung ein formalkinetischer Ansatz zur Beschreibung der Hydrierung von Cyclooctadien gewählt, der in den Gleichungen 4-5 bis 4-8 dargestellt ist:

$$r_{H_2} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = -k_1 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot C_{COD}^{n_{COD}} - k_2 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot C_{COE}^{n_{COE}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

$$r_{COD} = \frac{dC_{COD}}{dt} = -k_1 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot C_{COD}^{n_{COD}} \quad \text{Gl. 4-6}$$



$$r_{COE} = \frac{dC_{COE}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot C_{COD}^{n_{COD}} - k_2 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot C_{COE}^{n_{COE}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

$$r_{COA} = \frac{dC_{COA}}{dt} = -k_2 \cdot C_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot C_{COE}^{n_{COE}} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Mit vier Differentialgleichungen kann der zeitliche Reaktionsverlauf des Systems beschrieben werden. Die Reaktionsordnungen sind das formale Ergebnis einer mathematischen Anpassung. Bei Kenntnis der Anfangskonzentrationen lassen sich mit den Gleichungen 4-5 bis 4-8 die Konzentrationen der Produkte am Reaktorausgang zur Reaktionszeit  $t$  ermittelt und damit der Umsatz und die Selektivität der Reaktion bestimmen.

$$\text{Umsatz}(\%) = \frac{C_{COD,0} - C_{COD,t}}{C_{COE,0}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 4-9}$$

$$\text{Selektivität}(\%) = \frac{C_{COE,t}}{C_{COD,0} - C_{COD,t}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 4-10}$$

Mit der Multi-Langmuir-Gleichung zur Erfassung der konkurrierenden Adsorption gilt die folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Schritts:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{COD} C_{COD} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{COD} C_{COD} + K_{H_2} C_{H_2})^2} \quad \text{Gl. 4-11}$$

$K_{COD}, K_{H_2}$  = Chemisorptionsgleichgewichtskonstanten;

$k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante;  $C_{COD}, C_{H_2}$  = Konzentrationen

Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoff sehr viel stärker als Cyclooctadien an Palladiumoberflächen adsorbiert. Die Konzentration des Cyclooctadiens ist aber in diesem Fall 100-fach größer als die Konzentration von Wasserstoff. Damit gilt  $K_{COD}C_{COD} \gg K_{H_2}C_{H_2} + 1$ . Dann erhält man folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{K_{COD} C_{COD}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Diese Gleichung zeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Konzentration von Cyclooctadien verringert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall negativer Ordnung bezüglich Cyclooctadien. Diese Tatsache resultiert aus dem Blockieren der Adsorptionsplätze durch Cyclooctadien, wodurch Wasserstoff nicht mehr ausreichend adsorbiert werden kann. Die Gleichung 4-12 kann auch als formalkinetisches Gesetz betrachtet werden.

$$r_1 = k_1' \cdot C_{H_2}^{+1} \cdot C_{COD}^{-1} \quad k_1' = k_1 \frac{K_{H_2}}{K_{COD}} \quad \text{Gl. 4-13}$$

$k_1'$  = formalkinetische Geschwindigkeitskonstante

Die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik lässt sich, unter der Annahme, dass ein Reaktionspartner sehr viel stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbiert als der andere, in eine Formalkinetik nach Gl. 4-13 überführen. Das gilt auch für die Folgereaktion von Cycloocten, da nicht hydriertes Cyclooctadien sehr viel stärker an der Katalysatoroberfläche als Cycloocten adsorbiert [124], so dass in Gegenwart auch geringer Mengen Cyclooctadien das Cycloocten von den aktiven Zentren verdrängt wird.

## 4.2 Stofftransport im Gas-Flüssig-System

Die Geschwindigkeit des Stoffübergangs aus der Gasphase in die Kernphase der Flüssigkeit hin wird folgendermaßen beschrieben:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_l a (C_{H_2}^+ - C_{H_2}) \quad \text{Gl. 4-14}$$

Hierbei ist  $C_{H_2}$  die Konzentration von Wasserstoff im Kern der Flüssigkeit und  $C_{H_2}^+$  die Sättigungskonzentration an der Gas-Flüssig-Phasengrenze, die entsprechend den Henry'schen-Gesetz zum Wasserstoffpartialdruck (etwas dem Gesamtdruck) proportional ist.  $k_l a$  ist dabei der Koeffizient, der den Transport des Wasserstoffs aus der Gasphase in die Flüssigphase bestimmt. Er wurde im Abschnitt 2.5.1 mit  $0,034 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Abbildung 4-1 zeigt, dass die Sättigungskonzentration des Wasserstoffs bereits nach ca. zwei Minuten erreicht wird.

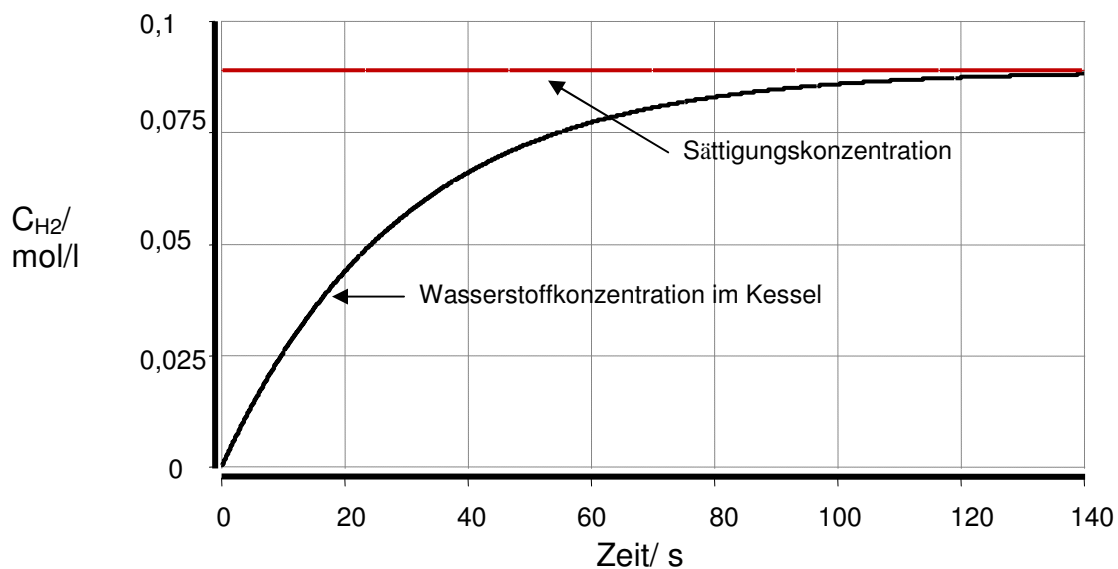


Abbildung 4-1: Wasserstoffkonzentration-Zeit-Kurven des Sättigungsreaktors

Zur Prüfung die Frage, ob die Hydrierreaktion durch Gas-Flüssig-Stoffübergang limitiert ist, wurde eine Simulation unter Einbeziehung des Stoffübergangs durchgeführt. In der Abbildung 4-2 sind die Sättigungskonzentration- und die Konzentration des Wasserstoff in der Flüssigphase bei der Hydrierreaktion von COD gezeigt.

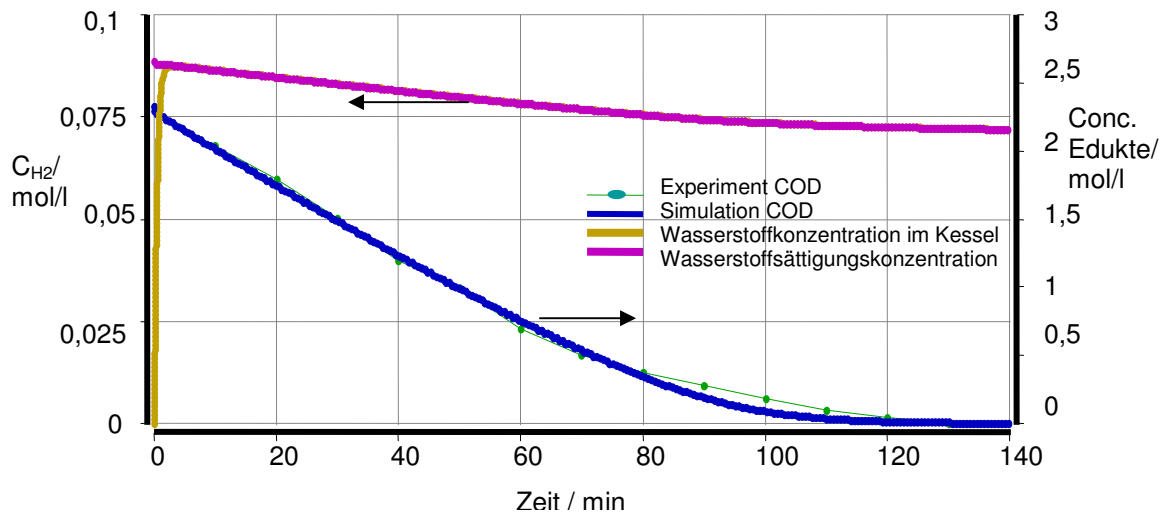


Abbildung 4-2: Konzentration-Zeit-Kurven des Wasserstoffs und der Edukte (Simulation, Experiment)

Aufgrund der schnellen Sättigung der Reaktionslösung mit Wasserstoff und die gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten ist sicher gestellt, dass keine Stofftransport-Limitierung vorhanden ist. In den weiteren Auswertungen und Modellierung wird daher die Annahme getroffen, dass die flüssige Phase ständig mit Wasserstoff gesättigt vorliegt.

### 4.3 Membranreaktor

Für die Modellierung wurde der Membranreaktor in zwei Teile aufgeteilt:

1. Sättigungsbehälter ohne Reaktion
2. Membran mit Reaktion

Für den Vorratskessel wurde ein idealer begaster Rührkessel angenommen. Die Membran wird durch eine ideale Rührkesselkaskade mit  $N = 5$  Kessel modelliert. Mit höherer Kesselzahl wurde keine Verbesserung der Übereinstimmung der Simulation mit experimentellen Daten gezeigt. Die Rohrleitungen wurden nicht betrachtet, da sie sehr kleine Volumina im Vergleich zum Volumen des Vorratskessels haben. Der Vorratskessel und die Membran als eine fünfstufige Rührkesselkaskade sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

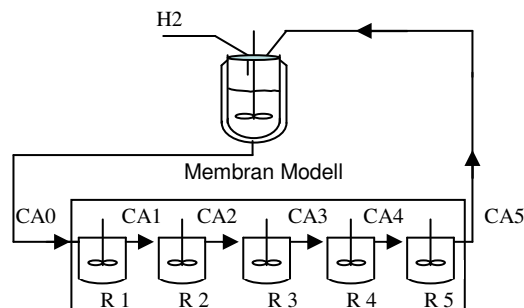


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Modells

Allgemein lautet die Stoffbilanz für jedes betrachtete Volumenelement:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-\text{div}(C_i u)}_{\text{Konvektiver Term}} + \underbrace{\text{div}(D_i \text{grad} C_i)}_{\text{Konduktiver Term}} + \underbrace{\sum_j v_{ij} r_j}_{\text{Reaktionsterm}} \quad \text{Gl. 4-15}$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration  $C_i$  setzt sich aus drei Termen zusammen: dem konvektiven Term, der sich aus der Differenz von austretendem und eintretendem Massenstrom mit der Geschwindigkeit  $u$  ergibt; dem konduktiven Term, der die Differenz mikroskopischer bzw. molekularer Ströme erfasst mit  $D_i$  in  $[m^2/s]$  als Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  und  $\text{grad. } C_i$ ; dem Reaktionsterm, der die Summe der Konzentrationsänderungen durch Reaktionen erfasst mit  $r_v$  in  $[mol/m^3 \cdot s]$  als volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit und  $\nu_{ij}$  in  $[-]$  als stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$ .

In der chemischen Reaktionstechnik genügt es, die Energiebilanz auf eine Wärmebilanz zu beschränken. Da die Temperatur-Änderungen im temperierten Reaktor als sehr klein angesehen werden, wird auf eine Wärmobilanz verzichtet. Es werden nur Idealreaktoren vorausgesetzt, d. h. für den Teil der Anlage ohne Reaktion (Vorratskessel) entfällt in Gleichung 4-15 sowohl der konduktive als auch der Reaktionsterm. Für den Vorratskessel wird das Modell eines CSTR angenommen. Die Stoffbilanz dafür lautet (in eindimensionaler Form):

$$\text{CSTR} \quad \frac{dC_i}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_R} (C_{i,in} - C_i) \quad \text{Gl. 4-16}$$

Der zweite Teil, der Membranteil mit Reaktion, wird mit mehreren in Serie geschalteten idealen Reaktoren (Kaskade) modelliert. Für das  $m$ -te Element der Kaskade lautet die Stoffbilanz im Fall mit Reaktion:

$$\text{Kaskade} \quad \frac{dC_{i,m}}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_{\text{frei},m}} (C_{i,m-1} - C_{i,m}) + \sum_j \nu_{ij} r_j \quad \text{Gl. 4-17}$$

Für das Gesamtvolumen der Membran gilt:

$$V_{\text{ges}} = \delta_{\text{Membran}} \cdot F_{\text{Membran}} \quad \text{Gl. 4-18}$$

Mit  $\delta_{Membran}$  : Membrandicke,  $F_{Membran}$  : Membranfläche

Die Membranfläche kann aus dem Membranradius berechnet werden nach:

$$F_{Membran} = \pi \cdot r_{Membran}^2 \quad \text{Gl. 4-19}$$

Das freie, für den Fluss zur Verfügung stehende Volumen berechnet sich aus dem Gesamtvolumen mit Hilfe der Porosität  $\varepsilon$  :

$$V_{Frei} = \varepsilon \cdot V_{ges} \quad \text{Gl. 4-20}$$

Für die Porosität gilt:

$$\varepsilon = \frac{V_{poren}}{V_{ges}} = \frac{(V_{ges} - V_{Feststoff})}{V_{ges}} \quad \text{Gl. 4-21}$$

Das freie Volumen des “Einzelkessels der Kaskade“ berechnet sich aus dem Gesamtfreivolumen geteilt durch die Kesselzahl  $m$ .

$$V_{Frei,m} = \frac{V_{Frei}}{m} \quad \text{Gl. 4-22}$$

Die Modelle werden so verknüpft, dass der Ausgang des Vorratskessels gleich dem Eingang des 1. Kessels der Kaskade ist. Der Ausgang des  $m$ . Kessels entspricht dem Eingang des Vorratskessels (Rückführung). Das entwickelte Modell soll mit experimentellen Daten verglichen werden, Dabei erfolgt die Bestimmung der Modellparameter durch eine Anpassung durch Minimierung der Abweichung zwischen Modell und Messungen. Für die Ermittlung des kinetischen Modells werden Daten aus Versuchreihen mit einer Membran verwendet, die einen Polymergehalt der Dispersionen von 20 Gew.-% und einen Katalysatorgehalt von 15 mg Pd in der Membran aufwies. Das erhaltene Modell soll auf die Membranen mit höherem bzw. niedrigem Polymergehalt übertragen werden. Die Abbildung 4-4 zeigt die simulierten

Konzentration-Zeit Verläufe für 20 Gew.- % Membran mit 15 mg Pd bei Volumenstrom von 22 ml/min.

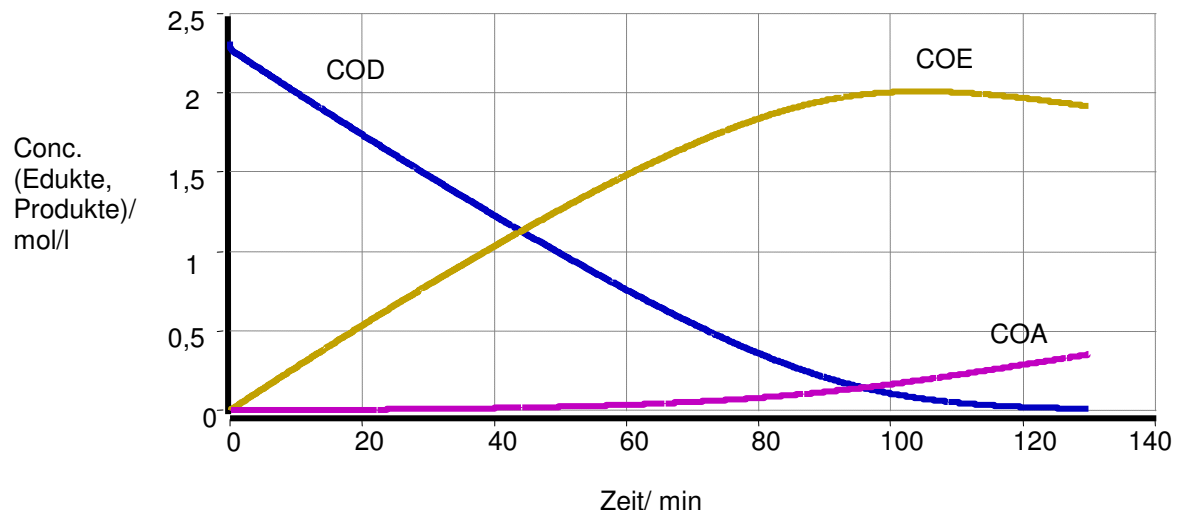


Abbildung 4-4: Simulierten Konzentration-Zeit Verläufe für 20 Gew % Membran mit 15 mg Pd bei Volumenstrom von 22 ml/min.

#### 4.3.1. Anpassung der Reaktionsordnungen und der Geschwindigkeitskonstanten

Zunächst werden die Reaktionsordnungen für Cyclooctadien, Cycloocten, Cyclooctan und Wasserstoff für das formalkinetische Modell mit  $n_i = 1$  angenommen. Die Konzentrationen der Edukte sowie die Reaktionsordnungen aller Reaktanden müssen zur numerische Lösung des Gleichungssystems Gl. 4-3 bis 4-6 vorgegeben werden. Die Konzentrationen der Edukte werden den durchgeführten Experimenten entnommen. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  der beiden Reaktionen werden daraufhin angepasst, bis eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erreicht ist. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten wurden bei einer Versuchsreihe unter folgenden Bedingungen gewonnen (Tabelle 4-1):



Tabelle 4-1: Experimentelle Vorgaben zur Modellierung der Kinetik

Konzentration COD [mol/l]	2,33		
Volumenstrom [ml/min]	14 bis 38		
Polymergehalt der PAA-Dispersion [%]	10 Gew.- %	20 Gew.- %	30 Gew.- %
Membrandurchmesser [m]	0,55		
Membrandicke [m]	$10^{-3}$		
Porosität [-]	0,7	0,5	0,35
Palladiumgehalt [mg]	15		
Temperatur [K] / Druck [bar]	223,5 / 40		

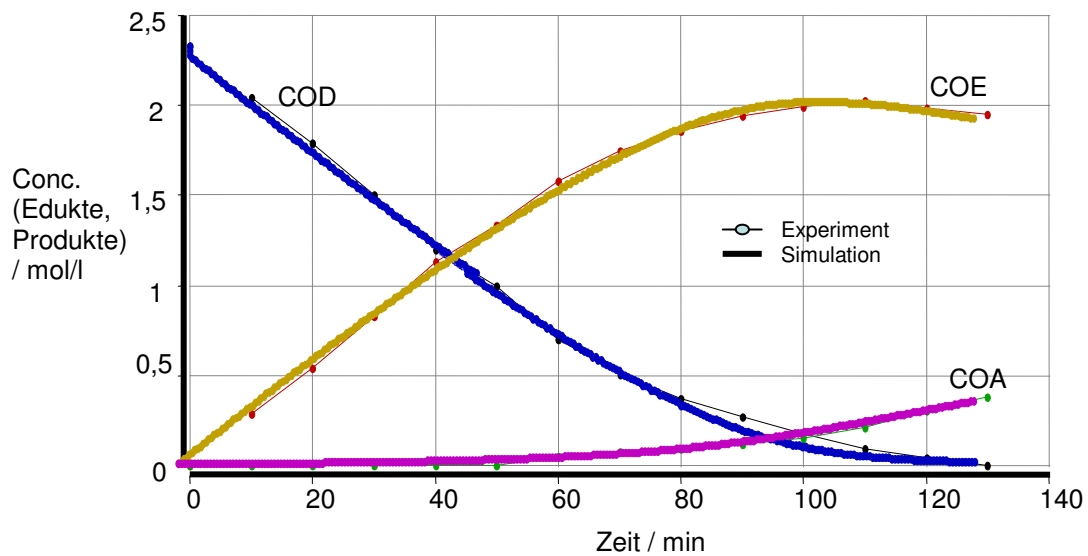


Abbildung 4-5: Ergebnisse der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten; Membran aus 20 Gew % PAA/ 15 mg Pd/ Fluss: 22 ml/min;  $n_{\text{COD}} = n_{\text{H}_2} = 1$ ;  $k_1 = 1,33 \text{ l/mol.s}$ ;  $k_2 = 0,041 \text{ l/mol.s}$

Für die Reaktionsordnungen  $n_{\text{COD}} = n_{\text{H}_2} = 1$  ist in der Abbildung 4-6 das Ergebnis der Anpassung der simulierten und experimentellen Konzentrationen-Zeit-Verläufe für 20 Gew.-% PAA-Membran dargestellt. Man erkennt, dass die Simulationen sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die angepassten Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind 1,33 l/mol.s und 0,041 l/mol.s. Das in der Geschwindigkeitskonstante angegebene Volumen ist das Volumen der Membran. Um die Geschwindigkeitskonstante auf das Palladium in der Membran zu beziehen, müssten die angegebenen Werte durch den Palladium-Gehalt der Membran (angegeben in g/l) geteilt werden. Mit dieser Geschwindigkeitskonstante könnte ein Vergleich mit anderen Katalysatoren vorgenommen werden.

#### 4.3.2. Übertragung des Modells

Der nächste Schritt zur Prüfung des formalkinetischen Modells ist die Übertragung auf Membranen unterschiedlicher Porositäten. Das Modell muss bei Variation der Porositäten in der Lage sein, die gemessenen Konzentrationen mit Hilfe der vorher ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  vorausszusagen. Wird die Porosität der Membran geändert, so hat dies einen unmittelbaren Einfluss auf die Stofftransporteigenschaften der Membran. Bei Variation der Porosität der Membran sollten sich die Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten nicht ändern, da diese durch die Mikrokinetik am Reaktionsort bestimmt sind. Die polymere Matrix der Membran hat keinen Einfluss auf das Geschehen am Reaktionsort, sondern nur auf die Stofftransporteigenschaften der Membran und schließlich auf die Konzentration der Reaktanden am Reaktionsort. Bei der Anpassung des Modells an die Messdaten der anderen Membranen werden die zuvor angenommenen Reaktionsordnungen beibehalten und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der beiden Reaktionsschritte angepasst. Die Anpassungen des Modells an die Messdaten der 10, 30 Gew.-% Membran (Porosität = 70%, 35%) sind in der Abbildung (4-6, 4-7) gezeigt.

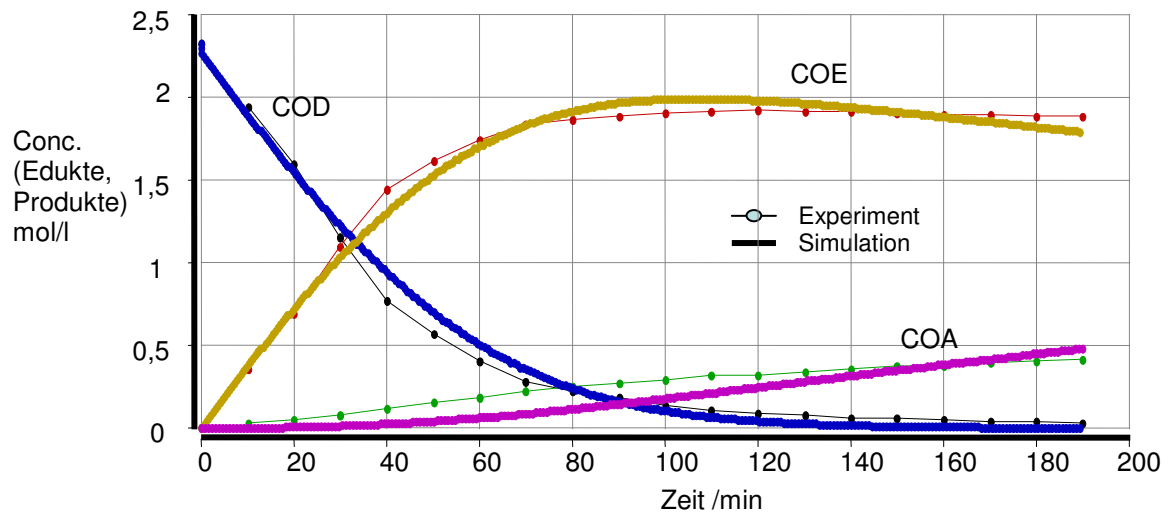


Abbildung 4-6: Ergebnisse der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten; Membran aus 10 Gew.-% PAA/ 15 mg Pd/ Fluss: 28 ml/min;  $n_{\text{COD}} = n_{\text{H}_2} = 1$ ; ;  $k_1 = 0,83 \text{ l/mol.s}$ ;  $k_2 = 0,016 \text{ l/mol.s}$

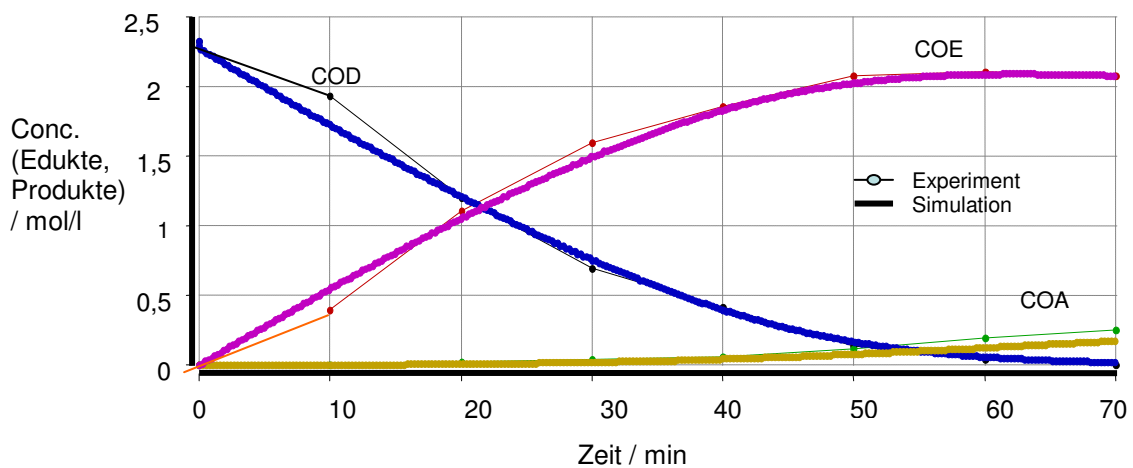


Abbildung 4-7: Ergebnisse der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten; Membran aus 30 Gew.-% PAA/ 15 mg Pd/ Fluss: 34 ml/min;  $n_{\text{COD}} = n_{\text{H}_2} = 1$ ;  $k_1 = 1,33 \text{ l/mol.s}$ ;  $k_2 = 0,041 \text{ l/mol.s}$

In der Abbildung (4-6) erkennt man, dass die Simulationen relativ gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ , die angepasst wurden, betragen 0,83 l/mol.s und 0,016 l/mol.s. Die Geschwindigkeitskonstanten einer Membran aus 10 Gew.- % PAA-Dispersion sind kleiner als die einer Membran aus 20 Gew.- % PAA-Dispersion. Mit zunehmender Porosität (zunehmender Porengröße) der Membran nehmen die Geschwindigkeitskonstanten ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei hoher Porosität der Membran ein großer Teil des Reaktionsgemisches die großen Poren durchströmen kann, ohne mit den katalytischen Zentren in Kontakt zu kommen. Die gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten bei einer Membran aus 30 Gew.- % PAA-Dispersion ist in Abbildung 4-7 gezeigt. Die angepassten Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind bei einer Membran aus 30 Gew.- % PAA-Dispersion 1,33 l/mol.s und 0,041 l/mol.s. Keine Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten bei den beiden engporigen Membranen, daraus schließen dass Mikrokinetik vorliegt, während in der offenporigen Membranen noch eine Stofftransporthemmung beteiligt ist. Dies wird auch durch die geringe Selektivität in dieser Membran bestätigt.

## Kapitel V

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung und Charakterisierung einer katalytisch aktiven Membran aus Polyacrylsäure mit Palladium als katalytischer Komponente. Für die Katalyse in flüssiger Phase dient die partielle Hydrierung von Cyclooctadien an Palladium als Modellreaktion. Es wird gezeigt, dass bei einer Immobilisierung von Palladium in einer porösen Membran eine hohe Selektivität im Vergleich zu den kommerziellen Katalysatoren und Membranfragmenten mit Palladium auftritt.

Bei der Synthese der Polyacrylsäure-Palladium-Membranen wurde die Vernetzung von Polyacrylsäure-Dispersionen mit Diglycidether als Vernetzer eingesetzt. Es werden verschiedene Syntheseparameter wie Polymer-, Vernetzer-, und Palladiumgehalt verändert und die Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften der Membran untersucht. Die Reduktion von Palladiumacetat mit reaktivem Hydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) in Gegenwart der Polyacrylsäurepartikel wurde als geeignete Methode verwendet.

Die Charakterisierung der Polyacrylsäure-Palladium-Membran zeigte, dass die Membran aus vernetzten Polyacrylsäurepartikeln von etwa 80 nm Durchmesser und Palladiumpartikeln von etwa 2-10 nm Durchmesser aufgebaut ist. Die Membran wies eine sehr gleichmäßige Verteilung der Palladiumpartikel auf.

Für die Untersuchung der katalytischen Hydrierung in den Membranen wurde eine Apparatur entworfen und aufgebaut, um die zeitlichen Verläufe des Umsatzes und

der Selektivität zu messen. Als Reaktionsvolumen wurde unter Berücksichtigung des Palladium-Gehaltes in der Membran 50 bis 70 ml gewählt und das Volumen der Sättigungsbehälter dementsprechend auf 120 ml festgesetzt. Um die Löslichkeit des Wasserstoffs in der Reaktionslösung zu erhöhen, wurde die Anlage für höhere Drücke konzipiert. Bei einem Druck von 40 bar beträgt das anfängliche stöchiometrische Verhältnis von  $C_{\text{COD}}$  zu  $C_{\text{H}_2}$  ca. 30 : 1. Bei jedem Membrandurchgang kann dabei maximal die gelöste Menge an Wasserstoff und etwa 3% des COD umgesetzt werden. Um die Reaktion innerhalb von 1 bis 2 Stunden abzuschließen, wurde an der Pumpe ein Volumenstrom von 10 bis 40 ml/min eingestellt. Die Membranen zeigten eine stabile Aktivität über einen längeren Zeitraum von mindestens 10 Stunden. Die spezifische Stofftransporteigenschaft der Membran ist für die hohen Selektivitäten verantwortlich. Durch hohe Porosität von bis zu 70 % ( $r_p = 380$  nm) ist der Stofftransport in der Membran hauptsächlich ein konvektiver. Durch den schnellen konvektiven Abtransport der Reaktanden und die damit vermeide Rückvermischung durch Diffusion erhält man eine Selektivität von 85 % bei vollständigem Umsatz. Da Polymergehalt der Polyacrylsäuredispersion die Stofftransporteigenschaften der Membran beeinflusst, mit höherem Polymergehalt nehmen die Porosität und der mittlere Porenradius deutlich ab. Bei Membranen mit einer Porosität von 35 % ( $r_p = 130$  nm) lässt sich Cycloocten mit einer Selektivität bis zu 95 % bei vollständigem Umsatz erhalten.

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchung der Hydrierung von Cyclooctadien konnten durch die mathematische Modellierung auf Basis eines formalkinetischen Modells im Kreislaufreaktor beschrieben werden. Durch mathematische Anpassung wurde die Reaktionsordnung von Cyclooctadien und Wasserstoff zu  $n_i=1$  bestimmt. Die an verschiedenen Reaktivmembranen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  sind in der Tabelle 5-1 tabelliert.

Tabelle 5-1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktivmembranen

Membran	$k_1 / \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
10 Gew.- % PAA ( $r_p= 380$ nm)	0,83	0,016
20 Gew.- % PAA ( $r_p= 230$ nm)	1,33	0,041
30 Gew.- % PAA ( $r_p= 130$ nm)	1,33	0,041

Der Transport von Flüssigkeiten erfolgt am schnellsten, wenn die Membranen möglichst große Poren aufweisen. Diese großporigen Membranen werden von den Reaktanden allerdings so schnell durchströmt, dass es nur zu wenigen Kontakten zwischen Katalysatorpartikeln und Reaktanden kommt. Um gute katalytische Eigenschaften des Verbundsystems zu erreichen, müssen die Poren so weit verengt werden, dass der Kontakt der Reaktanden mit den katalytisch aktiven Partikeln verbessert wird, der Stofftransport durch die Membran aber noch immer konvektiv erfolgt.

## Kapitel VI

### Anhang

#### 6.1 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim (1997).
- [2] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/ New York, 1995
- [3] G. Eigenberger, Catalytic Fixed –bed reactors, aus Handbook of heterogeneous Catalysis, Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [4] B. Golman, K. Shinohara, M. Kobayashi, *J. Chem. Eng. of Japan* **30**(3) (1997) 507
- [5] C. K. Lambert, R. D. Gonzales, *Catal. Lett.* **57** (1999) 1
- [6] J.W. Veldsink, A catalytically active, non-permselective membrane reactor for kinetically fast, strongly exothermic heterogeneous reactions, Dissertation, Universität Twente (1993)
- [7] J. A. Dalmon, in : *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. **3**, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [8] A. Kulbe, D. Farusseng, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* **181** (2001) 3
- [9] IUPAC Recommendation 1996. Terminology for membranes and membrane processes
- [10] B. J. Wood, *J. Catal.* **11** (1968) 30
- [11] A. S. Michaels, *Chem. Eng. Progr.* **64** (1968) 31
- [12] V. M. Gryaznov, V. M. Smirnov, L. K. Ivanova, A. P. Mishchenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **190** (1970) 144
- [13] J. Armor, *Catalysis Today* **25** (1995), 199-207
- [14] I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Catal. Today* **56** (1-3) (2000) 147
- [15] J. Coronas, J. Santamaria, *Catal. Today* **51** (1999) 377



- [16] A. G. Dixon, *Catalysis* **14** (1999) 40
- [17] V. Gryaznov, *Catal. Today* **51** (1999) 391
- [18] K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, A. S. Kovvali, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3715
- [19] J. N. Armor, *J. Membr. Sci.* **147** (1998) 217
- [20] J. Sanchez, T. T. Tsotsis, *Membr. Sci. Technol. Ser.* **4** (1996) 529
- [21] J. L. Falconer, R. D. Noble, D. P. Sperry, *Membrane Separations Technology: Principles and Applications* **2** (1995) 669
- [22] G. Sarraco, V. Specchia, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1994) 305
- [23] B. J. Zaman, A. Chakma, *J. Membr. Sci.* **92** (1994) 1
- [24] N. Itoh, Y. Shindo, *A membrane reactor using microporous glass for shifting equilibrium of cyclohexane dehydrogenation*, *J. Chem. Eng. Japan*, **21** (1988) 399-404
- [25] G. Vitulli, A. Verrazzani, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Capannelli, G. Martra, *Catal. Lett.* **44**(3,4) (1997) 205
- [26] M. Torres, J. Sanchez, J. A. Dalmon, B. Bernauer, J. Lieto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2421
- [27] J. Peureux, M. Torres, H. Mozzanega, A. Giroir-Fendler, J.A. Dalmon, *Catal. Today* **25** (1995) 409
- [28] M. P. Pina, S. Irusta, Combustion of volatile organic compounds over platinum-based catalytic membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997), 4557-4566
- [29] G. Saracco, G. F. Versteeg. Review: Current Hurdles to the Success of High-Temperature Membrane. *Journal of Membrane Science* **95** (1994), 105-123
- [30] S. Fengler, Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen, 1995
- [31] O. Levenspiel (1972). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons.
- [32] A. J. Burggraaf, *Fundamental of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Verlag, Amsterdam (1996)
- [33] R. R. Bhave, *Inorganic Membranes*, Chapman & Hall Verlag, New York (1991)
- [34] J. C. S. Wu, High-temperature separation of binary gas mixtures using microporous ceramic membranes, *J. Mem. Science* **77**, (1993), 85-98
- [35] A. J. Burggraaf, K. Keizer, Ceramic nanostructure materials, membranes and composite layers, *Solid States Ionics* **32/33** (1989), 771-782
- [36] R.J.R. Ulhorn, New ceramic membrane materials for use in gas separation application, *Science of Ceramic* **14**, (1988), 551-556
- [37] R.S.A. Lange, Microporous sol-gel derived Ceramic membranes for gas separation synthesis, gas transport and separation properties, *Ph.D., University of Twente, Enschede, Nederlande*, (1993)
- [38] P. Cini, M. P. Harold, *AIChE J.* **37** (1991) 997
- [39] V. T. Zaspalis, Ph. D. Thesis, Twente University, the Netherlands, 1990
- [40] D. Uzio, J. Peureux, M. Torres, A. Giroir-Fendler, J. Ramsay, J. A. Dalmon, *Appl. Catal.* **96** (1993) 83
- [41] F. P. Getton, V. A. Self, J. M. Ferguson, J. G. Leadley, P. A. Sermon, M. Montes, *Ceram. Trans.* **81** (1998) 355
- [42] H. Zhao, G. Xiong, G. V. Baron, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118** (1998) 717
- [43] T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, *Key Eng. Mater.* **61-62** (1991) (Inorg. Membr., ICIM2-91) 71
- [44] B. Orlich, E. Kempin, K. H. Reichert, R. Schomäcker, *Chem. Ing. Tech.* **72** (2000) 1209

- [45] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch, *Z. Phys. D* **40** (1997) 81
- [46] C. Liu, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, *Appl. Catal. A* **172**(1) (1998) 23
- [47] C. Liu, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, Y. Zhao, Y. Fan, *J. Membr. Sci.* **137**(1-2) (1997) 139
- [48] S. Ziegler, J. Theis, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.* **187** (2001) 71
- [49] S. L. Kiperman: *Kinetika i Kataliz* **13** (1972) 3,
- [50] S. Elovic, V. S. Rozing, *Probleme der Kinetik und der Katalyse* **3** (1937) S.449
- [51] J. S. Bradley in *Clusters and Colliods* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, 459
- [52] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1861, **151**, 183
- [53] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden, 1915
- [54] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1857, **147**, 145
- [55] J. M. Thomas, *Pure and Appl. Chem.* 1988, **60**, 1517
- [56] a) R. J. Gehr, R. W. Boyd, *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1807; b) M. P. Pileni, *New J. Chem.* 1998, **22**, 693
- [57] M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel, *Chem. Euro. J.*, 2001, **7** (5), 1084
- [58] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Cur. Op. In Coll. & In. Sci.* 2000, **5** (1-2), 168
- [59] W. Oswald, *Colloid-Zeitschrift*, 1907, **1**, 297
- [60] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tel. Lett.* 1996, **37** (26), 4499
- [61] X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, *Tetrahedron*, 1999, **55** (25), 7787
- [62] D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983
- [63] G. Lagaby, *Ullmans Enzyklopedia of Industrial Chemistry*, 1993, 5 Aufl. Bd. **A7**, 341
- [64] K. J. Klabunde, Y.-X. Li, B.-J. Tan, *Chem. Matr.* 1991, **3**, 30
- [65] K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir*, 1993, **9**, 1664
- [66] M. Michaelis, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 4719
- [67] U. Nickel. A. z. Castell, K. Poppl, S. Schneider, *Langmuir*, 2000, **16**, (23), 9087
- [68] K. E. Kavangh, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* 1943, **65**, 2121
- [69] K. Siepen, H. Bönnemann, W. Brijoux, J. Rothe, J. Hormes, *J. Appl. Organom. Chem.* 2000, **14** (10), 549
- [70] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 7214
- [71] N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* 1985, 1245
- [72] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Matr.* 1998, **10** (3), 195
- [73] L. Bronstein, M. Antonietti, P. Valetsky, *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Hrsg: J. H. Fendler) Wiley-VCH, 1998
- [74] H. Hirai, *J. Marcomol. Sci.-Chem. Soc.* 1979, **A13** (5), 633
- [75] a) N. Toshima, K. Hirakawa, *Polym. J.* 1999, **31** (11/12), 1127; b) N. Toshima, P. Lu, *Chem. Lett.*, 1996, **729**
- [76] Y. Nakao, K. Kaeriyama, *J. Colloid Interface Sci.* 1989, **131**, 186
- [77] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1344
- [78] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* 1993, **9**, 162

- [79] G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* (1956), **52**, 1235
- [80] a) J. Turkevich, G. Kim, *Science*, (1970), **169**, 873; b) J. Turkevich, *Gold Bulletin*, (1985) **18**, 86
- [81] H. Hirai, H. Chawanya, N. Tosihma, *Makromol. Chem. Radid. Commum.* **2**, (1981), 99
- [82] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joußen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Cat.* **86** (1994) 129
- [83] J. Richter, Dissertation, RWTH Aachen (1994)
- [84] P. Neiteler, Dissertation, RWTH Aachen (1992)
- [85] K. Siepen, Dissertation, RWTH Aachen (1996)
- [86] A. Mayer, J. E. Mark, *Angew. Makromol. Chem.* **268** (1999) 52-58
- [87] Z. Kiraly, B. Veisz, a. Mastalir, Gy. Köfarago, *Langmuir*, **17**, (2001), 5381
- [88] A. Borsla, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today*, **66** (2002) 389
- [89] H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, *React. Func. Polym.* (1998), 121
- [90] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9927
- [91] N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**(14) (1993) 2537
- [92] M. T. Reetz, M. Dugal, *Catal. Lett.* **58**(4) (1999) 207
- [93] Q. Wang, H. Liu, H. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **190**(2) (1997) 380
- [94] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B* **103**(44) (1999) 9673
- [95] M. Liu, W. Yu, H. Liu, J. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.* **214**(2) (1999) 231
- [96] M. Liu, W. Yu, H. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**(2-3) (1999) 295
- [97] X. Yang, H. Liu, H. Zhong, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **147**(1-2) (1999) 55
- [98] E. Sulman, Y. Bodrova, V. Matveeva, N. Semagina, L. Cervený, V. Kurtc, L. Bronstein, O. Platonova, P. Valetsky, *Appl. Catal. A* **176**(1) (1999) 75
- [99] E. Sulman, V. Matveeva, A. Usanov, Y. Kosivtsov, G. Demidenko, L. Bronstein, D. Chernyshov, P. Valetsky, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **146**(1-2) (1999) 265
- [100] W. Yu, H. Liu, M. Liu, Z. Liu, *React. Funct. Polym.* **44**(1) (2000) 21
- [101] W. Yu, H. Liu, M. Liu, Q. Tao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**(2-3) (1999) 273
- [102] W. Yu, Y. Wang, H. Liu, W. Zheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **112**(1) (1996) 105
- [103] X. Zuo, H. Liu, M. Liu, *Tetrahedron Lett.* **39**(14) (1998) 1941
- [104] X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, *Tetrahedron* **55**(25) (1999) 7787
- [105] J. U. Koehler, J. S. Bradley, *Langmuir* **14**(10) (1998) 2730
- [106] J. F. Ciebien, R. E. Cohen, A. Duran, *Mater. Sci. Eng.* **C7** (1999) 45
- [107] M. V. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **9**(4) (1997) 923
- [108] E. Kempin, *Synthese und Charkterisierung katalytisch aktiver Membranen auf basis von Poly(vinylalkohol)*, Dissertation an der TU Berlin (2001)
- [109] A. Beyer, *Reaktivmembranen aus Polyacrylsäure-Palladium-Verbundsystemen*, Dissertation an der TU Berlin (2001)
- [110] U. Mähr, *Herstellung von Porenmembranen mit einstellbaren Stofftransport eigenschaften*, Dissertation an der TU Berlin (2001)
- [111] M. W. Cook, D. N. Hanson, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **26**, 1957, 748-751
- [112] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Matr.* **8**(4) (1996) 337
- [113] J. P. Spatz, T. Herzog, S. Mossmer, P. Ziemann, M. Möller, *ACS Symp. Ser.* **706** (1998) 12

- [114] A. Mayer, J. E. Mark, *Colloid Poly. Sci.* **275** (1997) 333
- [115] A. Mayer, J. E. Mark, R. E. Morris, *Polymer Journal* **30** (3) (1998) 197
- [116] A. Roescher, M. Moeller, *Proc. SCS Meeting, PMSE DIV.* **73** (1995) 156
- [117] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Matr.* **7**(12) (1995) 1185
- [118] H. Purnama, Herstellung von Porenmembranen aus Polyacrylsäurepartikeln verschiedener Größe, Diplomarbeit an der TU Berlin (2000)
- [119] M. Ai Masterarbeit TU-Berlin 2003
- [120] A. Schmidt, Diplomarbeit, TU-Berlin, 2003
- [121] T. Haas, J. Gaube, *Chem. Eng. Technol.* **12** (1989) 45-53
- [122] Hayes, W.K., Trenton, N.J., US Pat. 3418386, 1968 (Columbian Carbon Comp, Newyork)
- [123] Hanika, J., Svoboda, I., Ruzicka, V., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **46** (1981) No. 4, P. 1031
- [124] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in: *Handbook of heterogeneous Catalysis*, Vol. **5**, Wiley-VCH, Weinheim, 1997

## 6.2 Tabelle

Tabelle 6-1: Messwerte der Selektivität und des Umsatzes einer 10 % Membranen bei verschiedener Flussrate.

10 Gew% Membran rp= 380 nm									
V <sub>strom</sub> 18 ml/min		V <sub>strom</sub> 28 ml/min		V <sub>strom</sub> 34 ml/min		V <sub>strom</sub> 38 ml/min		V <sub>strom</sub> 40 ml/min	
X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %
0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0
75,6	89,9	88,1	89,3	73,4	92,4	88,2	89,8	13,6	99,9
79,3	89,5	90,5	88,3	79,4	91,5	90,0	89,5	53,1	94,4
82,8	89,2	92,3	87,6	84,3	90,9	91,7	89,1	78,9	92,8
85,0	88,7	94,3	86,7	88,0	90,2	93,5	88,6	86,1	91,7
87,1	88,7	95,5	85,8	90,3	89,7	94,6	88,3	91,1	90,4
89,1	87,9	96,1	85,7	92,2	88,9	94,7	87,8	93,7	89,5
90,5	87,7	96,6	84,9	94,0	88,2	96,1	87,3	95,8	88,5
92,1	87,0	97,3	84,2	95,0	87,8	96,4	87,0	97,0	87,4
93,7	86,7	97,6	83,6	95,9	87,2	96,9	86,6	97,6	86,8
94,4	86,1	97,9	83,0	96,7	86,6	97,3	86,2	97,9	86,6
94,9	85,7	98,2	82,6	97,2	86,1	97,4	85,8	100,0	85,8
95,9	84,7	98,4	82,2	97,8	85,7	98,1	85,4	100,0	84,9
96,2	84,4	98,6	81,9	98,0	85,3	100,0	85,0	100,0	84,2

Tabelle 6-2: Messwerte der Selektivität und des Umsatzes einer 20 % Membranen bei verschiedener Flussrate.

20 Gew% Membran $r_p = 230 \text{ nm}$									
$V_{\text{strom}} 18 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 22 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 26 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 30 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 34 \text{ ml/min}$	
X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %
0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0
12,3	99,8	12,3	99,8	10,9	99,8	17,5	99,9	12,0	99,8
23,2	99,9	24,1	99,9	29,6	100,0	37,5	99,9	33,7	100,0
35,5	99,9	37,5	100,0	46,4	100,0	51,7	100,0	48,0	100,0
48,6	100,0	51,2	100,0	61,4	97,8	63,8	100,0	66,2	97,4
57,3	100,0	62,1	97,2	73,1	97,2	77,3	96,7	78,1	96,5
70,1	96,6	71,0	96,7	82,2	96,2	85,5	95,6	88,3	94,8
78,3	96,0	79,2	96,0	86,6	95,6	91,0	94,2	93,2	93,3
83,9	95,1	86,3	95,1	93,1	93,5	96,4	91,1	97,8	88,6
88,3	94,3	92,0	93,5	97,2	90,5	100,0	88,1	100,0	84,6
92,4	92,8	95,7	91,4	98,4	88,6	100,0	85,0		
96,1	90,5	97,6	89,4	100,0	84,5				
98,2	86,8	100,0	86,1						
100,0	83,9								

Tabelle 6-3: Messwerte der Selektivität und des Umsatzes einer 30 % Membranen bei verschiedener Flussrate.

30 Gew% Membran $r_p = 130 \text{ nm}$							
$V_{\text{strom}} 18 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 22 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 26 \text{ ml/min}$		$V_{\text{strom}} 30 \text{ ml/min}$	
X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %	X / %	Sel / %
0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	100,0
21,7	100,0	21,7	100,0	22,4	99,9	16,9	99,9
38,6	99,9	37,2	100,0	44,2	100,0	48,5	98,1
47,1	100,0	55,4	100,0	60,3	100,0	70,3	97,6
60,2	97,8	70,0	97,8	71,1	97,8	82,2	96,8
68,2	97,6	84,9	96,8	81,1	97,2	94,2	94,7
77,9	97,1	92,3	95,6	94,2	95,0	98,5	91,7
84,7	96,6	97,4	93,2	98,1	92,7		
89,8	95,8	100,0	92,3	100,0	90,5		
95,6	94,3	100,0	90,0	100,0	89,8		
96,9	93,2						
100,0	89,8						

Tabelle 6-4 : Messwerte von Membranen mit unterschiedlichem Palladiumgehalt

10 mg Pd		15 mg Pd	
X / %	Sel. / %	X / %	Sel. / %
0,0	100,0	0,0	100,0
9,8	99,9	13,6	99,9
68,4	90,7	53,1	94,4
73,5	90,3	78,9	92,8
76,1	90,0	86,1	91,7
79,3	89,7	91,1	90,4
83,6	89,1	93,7	89,5
85,7	88,5	95,8	88,5
86,6	88,5	97,0	87,4
88,3	88,1	97,6	86,8
89,8	87,6	97,9	86,6
91,5	87,2	100,0	85,8
92,9	86,7	100,0	84,9
93,7	86,6	100,0	84,2
94,2	86,0	100,0	83,9
95,1	85,6	100,0	83,1

[illegible][illegible]

Tabelle 6-6: Die Werte aus der Messung im Sättigungsreaktor zur Bestimmung  $k_{\text{ia}}$ 

zeit /min	p /bar	$C_{H_2}^+$	Ges. Mol $H_2$	Mol $H_2$ fl.	$C_{H_2}$	$-\ln(C/C_{\text{oo}})$
0	7,891	0,01753	0,13829	0,00008	0,00118	2,70054
10	7,853	0,01745	0,13820	0,00003	0,00038	3,82926
20	7,841	0,01742	0,13818	0,00014	0,00197	2,18380
30	7,778	0,01728	0,13804	0,00008	0,00118	2,70054
40	7,740	0,01720	0,13796	0,00023	0,00332	1,66315
50	7,635	0,01696	0,13772	0,00033	0,00475	1,30519
60	7,485	0,01663	0,13739	0,00022	0,00315	1,71734
70	7,342	0,01631	0,13717			



## 6.3 Madonna-Worksheet

### Hydrierung von Cyclooctadien

k1=80	; Geschwindigkeitskonstante	[l/mol.min]
K2=2.5	; Geschwindigkeitskonstante	[l/mol.min]
VP=22E-6	; Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /min]
VR=0.338E-6	; Einzel Reaktorvolumen	[m <sup>3</sup> ]
VG=70E-6	; Gesamte Volumen	[m <sup>3</sup> ]
m1=51.84	; Masse der Reaktanden	[g]
k <sub>a</sub> =0.034*60	; Stoffübergang Koeff.	[1/min]
VK=VG-5*VR	; Volumen des Rührkessel	[m <sup>3</sup> ]
nH0=0.98	; Molzahl des Wasserstoffs	[mol]
CAK0=2.33	; Anfang Konzentration COD im Rührkessel	[mol/l]
CHK0=0.086	; Anfangskonzentration H <sub>2</sub> im Rührkessel bei 40 bar	[mol/l]
n1=1	; Ordnungszahl von COD	[-]
n2=1	; Ordnungszahl von H <sub>2</sub>	[-]
TauR=VR/VP	; Verweilzeit in R <sub>1..5</sub>	[1/min]
TauK=VK/VP	; Verweilzeit im Rk	[1/min]

**; Anfangskonzentration COD in Rk und R<sub>1..5</sub>** [mol/l]

INIT CAK =2.33  
INIT CAR1=0.001  
INIT CAR2=0.001  
INIT CAR3=0.001  
INIT CAR4=0.001  
INIT CAR5=0.001

**; Anfangskonzentration COE in Rk und R<sub>1..5</sub>** [mol/l]

INIT CcK =0.000001  
INIT CcR1=0  
INIT CcR2=0  
INIT CcR3=0  
INIT CcR4=0  
INIT CcR5=0

**; Anfangskonzentration COA in Rk und R<sub>1..5</sub>**

[mol/l]

INIT CdK =0  
 INIT CdR1=0  
 INIT CdR2=0  
 INIT CdR3=0  
 INIT CdR4=0  
 INIT CdR5=0

**; Anfangskonzentration H<sub>2</sub> in Rk und R<sub>1..5</sub>**

[mol/l]

INIT ChK1=0.0  
 INIT ChR1=0.0  
 INIT ChR2=0.0  
 INIT ChR3=0.0  
 INIT ChR4=0.0  
 INIT ChR5=0.0

**; Molzahl des Wasserstoffs zur t<sub>1</sub>**

[mol]

$nH = nH0 - VG * (CAK0 - CAK) * 1E3 - VG * CDk * 1E3$

**; Druck im System zur t<sub>1</sub>**

[atm]

$p = (nH * 8.314 * 343.5 / 703E-6) * 1E-5$

**; Löslichkeit des Wasserstoffs bei Druck p**

Löslichkeit=3E-6\*p  
 Mol-lös=Löslichkeit\*m1  
 CHK=mol-lös\*1000/70

**; Stofftransport von Wasserstoff in Rk**

$d/dt(CHK1) = k_1 a * (CHK - CHK1)$

**; Stoffbilanz von Wasserstoff in R<sub>1..5</sub>**

$d/dt(CHR1) = 1/TauR * (CHK1 - CHR1) - k1 * CAR1^{**n1} * CHR1^{**n2} - k2 * CcR1 * CHR1$   
 $d/dt(CHR2) = 1/TauR * (CHR1 - CHR2) - k1 * CAR2^{**n1} * CHR2^{**n2} - k2 * CcR2 * CHR2$   
 $d/dt(CHR3) = 1/TauR * (CHR2 - CHR3) - k1 * CAR3^{**n1} * CHR3^{**n2} - k2 * CcR3 * CHR3$   
 $d/dt(CHR4) = 1/TauR * (CHR3 - CHR4) - k1 * CAR4^{**n1} * CHR4^{**n2} - k2 * CcR4 * CHR4$   
 $d/dt(CHR5) = 1/TauR * (CHR4 - CHR5) - k1 * CAR5^{**n1} * CHR5^{**n2} - k2 * CcR5 * CHR5$

**; Stoffbilanz von Cyclooctadien in Rk und R<sub>1..5</sub>**

$d/dt(CAK) = 1/TauK * (CAR5 - CAK)$   
 $d/dt(CAR1) = 1/TauR * (CAK - CAR1) - k1 * CAR1^{**n1} * CHR1^{**n2}$   
 $d/dt(CAR2) = 1/TauR * (CAR1 - CAR2) - k1 * CAR2^{**n1} * CHR2^{**n2}$   
 $d/dt(CAR3) = 1/TauR * (CAR2 - CAR3) - k1 * CAR3^{**n1} * CHR3^{**n2}$   
 $d/dt(CAR4) = 1/TauR * (CAR3 - CAR4) - k1 * CAR4^{**n1} * CHR4^{**n2}$   
 $d/dt(CAR5) = 1/TauR * (CAR4 - CAR5) - k1 * CAR5^{**n1} * CHR5^{**n2}$

**; Stoffbilanz von Cycloocten in Rk und R<sub>1..5</sub>**

$$\begin{aligned}
d/dt(CcK) &= 1/\text{TauK} * (CcR5 - CcK) \\
d/dt(CcR1) &= 1/\text{TauR} * (CcK - CcR1) + k1 * CAR1^{**n1} * CHR1^{**n2} - k2 * CcR1 * CHR1 \\
d/dt(CcR2) &= 1/\text{TauR} * (CcR1 - CcR2) + k1 * CAR2^{**n1} * CHR2^{**n2} - k2 * CcR2 * CHR2 \\
d/dt(CcR3) &= 1/\text{TauR} * (CcR2 - CcR3) + k1 * CAR3^{**n1} * CHR3^{**n2} - k2 * CcR3 * CHR3 \\
d/dt(CcR4) &= 1/\text{TauR} * (CcR3 - CcR4) + k1 * CAR4^{**n1} * CHR4^{**n2} - k2 * CcR4 * CHR4 \\
d/dt(CcR5) &= 1/\text{TauR} * (CcR4 - CcR5) + k1 * CAR5^{**n1} * CHR5^{**n2} - k2 * CcR5 * CHR5
\end{aligned}$$

**; Stoffbilanz von Cyclooctan in Rk und R<sub>1..5</sub>**

$$\begin{aligned}
d/dt(CdK) &= 1/\text{TauK} * (CdR5 - CdK) \\
d/dt(CdR1) &= 1/\text{TauR} * (CdK - CdR1) + k2 * CcR1 * CHR1 \\
d/dt(CdR2) &= 1/\text{TauR} * (CdR1 - CdR2) + k2 * CcR2 * CHR2 \\
d/dt(CdR3) &= 1/\text{TauR} * (CdR2 - CdR3) + k2 * CcR3 * CHR3 \\
d/dt(CdR4) &= 1/\text{TauR} * (CdR3 - CdR4) + k2 * CcR4 * CHR4 \\
d/dt(CdR5) &= 1/\text{TauR} * (CdR4 - CdR5) + k2 * CcR5 * CHR5
\end{aligned}$$

**; Umsatz und Selektivität**

$$\begin{aligned}
X &= (CAK0 - CAK) / CAK0 \\
S &= CcK / (CcK + CdK)
\end{aligned}$$

**; Methode: Rung-Kutta 4**

METHOD RK4

STARTTIME = 0  
 STOPTIME = 130  
 DT = 0.0002

## 6.4 Abkürzungen und Symbole

ADVN	2,2-azobis(2,4- dimethylvaleronitril) (Azoiiinitiator)
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
PAA	Polyacrylsäure
PEO	Polyethylenoxid
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
P2VP	Poly-2-vinylpyrrolidon
P4VP	Poly-4-vinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE3010	Polystyrol-block-polyethylenoxid, $M_w(\text{Polystyrol})=3000 \text{ g/mol}$ , $M_w(\text{Polyethylenoxid})=1000\text{g/mol}$
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

A	[m <sup>2</sup> ]	Membranfläche
D	[m]	Membrandurchmesser
Gew%	[-]	Gewichtsprozent
$\Delta_R H$	[J mol <sup>-1</sup> ]	Standardreaktionsenthalpie
$k_1$	[l/mol s]	Geschwindigkeitskonstante der 1. Teilreaktion
$k_2$	[l/mol s]	Geschwindigkeitskonstante der 2. Teilreaktion
$K_i$	[-]	Chemisorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i
$k_{ja}$	[1/s]	Stofftransportkoeffizient
Mol%	[-]	Molprozent
m	[g], [kg]	Masse
n	[Mol]	Stoffmenge
N	[-]	Kesselzahl
$n_i$	[-]	Reaktionsordnung der Komponente i
p	[bar]	Druck
R	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	universelle Gaskonstante
$r_i$	[mol s <sup>-1</sup> ]	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i
t	[s], [min]	Zeit
T	[K], [°C]	Temperatur
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
Vol%	[-]	Volumenprozent
$r_p$	[nm]	Porenradius
$V_{strom}$	[ml/min]	Volumenstrom

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Rami Haidar
geboren am	21.06.1973 in Khaim/Libanon

## Schule & Studium

1987 bis 1989	Haupthochschule Harat Hreik, Franz. Bacc.
Oktober 1989 bis Oktober 1993	Studium der Chemie an der Beirut Arab Universität, Abschluss mit dem Drag Bachelor of Science,
März 1994 bis Februar 1995	Angestellter der Firma Coca Cola, Wasseranalyse
Oktober 1995 bis Juli 2001	Studium der Chemieingenieurwesen an der Technischen Universität Berlin, Abschluss als Diplom-Ingenieur
Januar 2001 bis Juli 2001	Diplomarbeit zum Thema <i>Kinetische Untersuchungen zur Vernetzung von Polyacrylsäure-Dispersion</i> unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Schomäcker
August 2001 bis Mai 2004	Promotion zum Doktor der Ingenieurwissenschaften <i>„Hydrierreaktion in katalytisch aktiven Porenmembranen in einem Schlaufenreaktor“</i>

## **Berufspraxis**

Mai bis	Industriepraktikum in der Abt. Verfahrenstechnik,
August 1998	Schering AG, Berlin
Januar bis	Werkstudent bei einem Kooperationsprojekt mit der BASF
Juni 2000	Schwarzheide AG „ <i>Ermittlung der Kinetik der heterogenen Propoxylierung</i> “
Januar bis	Hilfskraft im Sonderforschungsbereich 448 Teilprojekt A7
Juni 2001	„ <i>Reaktivmembranen auf Basis von Polymer-Metall-Verbundsystemen</i> “
August 2001 bis Dezember 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. Schomäcker

## **Lehrtätigkeit**

2002 bis 2003	Ausarbeitung und Betreuung des Praktikums „ <i>Polymerisation Technology</i> “ im Rahmen des Masterstudiengangs „Polymer Science“ (englisch)
---------------	--